

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY - Kopenhagen, K. A. HOFMANN - Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER - Greifswald, E. JANECKE - Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM - Danzig, R. KREMAN - Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT - München, J. MEYER - Breslau, W. NERNST - Berlin, B. NEUMANN - Breslau, I. und W. NODDACK - Freiburg i. Br., FR. PANETH - London, P. PFEIFFER - Bonn, W. PRANDTL - München, E. H. RIESENFELD - Berlin, A. ROSENHEIM - Berlin, O. RUFF - Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ - Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ - Rostock, C. TUBANDT - Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND - Würzburg, L. WÖHLER - Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 26. Juni 1936

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

	Seite
JULIUS MEYER und WILHELM TAUBE-Breslau: Zur Kenntnis der Fluoride und Silicofluoride des Rubidiums. (8. April 1936.)	337
H. BRINTZINGER-Jena: Über die Hydratation von Ionen. (15. April 1936.)	341
OTTO SCHMITZ-DUMONT-Bonn: Über die Hydratation von Ionen. (20. März 1936.)	347
H. BRINTZINGER-Jena: Über die Hydratation von Ionen. (15. April 1936.)	351
GÜNTHER RIENÄCKER-Freiburg i. Br.: Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Gold- und Silber-Gold-Legierungen. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. I.] Mit 8 Figuren im Text. (8. Mai 1936.)	353
C. KRÖGER-Breslau: Über einige durch Kaltbearbeitung hervorgerufene Eigenschaftsänderungen des Vanadinpentoxyds. Mit 2 Figuren im Text. (2. April 1936.)	376
G. SPACU und P. VOICHESCU-Cluj (Rumänien): Beiträge zum Studium der Ammoniakate einfacher Salze. (Tensimetrische Untersuchungen.) 3. Ammoniakate der Cadmiumsalze. Mit 11 Figuren im Text. (24. April 1936.)	385
S. GLIXELLI, R. CHRZANOWSKA und K. BORATYŃSKI-Posen: Über Metaphosphorsäuren. I. Mitteilung. Die elektrische Leitfähigkeit und ihre Änderungen bei der Umwandlung der Säuren in wäßrigen Lösungen. Mit 1 Figur im Text. (26. April 1936.)	402
W. GELLER-Lautawerk: Über die Bildung von N_2O_3 durch Reduktion von Salpetersäure mit Aluminium. (24. April 1936.)	413
G. I. PETRENKO und E. E. TSCHERKASCHIN-Charkow: Die Härte der Ag-Zn-Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Mit 2 Figuren im Text. (4. Mai 1936.)	415
ALFONS KRAUSE und S. KRZYŻAŃSKI-Posen: Die Struktur und katalytischen Eigenschaften kristallisierter Eisen-3-hydroxyde, die ein amorphes Röntgenbild geben. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde. XXVI. (8. Mai 1936.)	417
A. H. NIELSEN-Kopenhagen: Über die Barium-Ferridoppelfluoride. (27. Mai 1936.)	423
JULIUS MEYER und WILHELM TAUBE-Breslau: Kupfersalze von Aminosulfosäuren. (13. Mai 1936.)	425

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT: Mehrschalige komplexe Aquo-phosphat-Ionen. (23. Mai 1936.)

A. S. MIKULINSKI und R. N. RUBINSTEIN: Über die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme durch Magnesiumsulfat. (24. Mai 1936.)

K. A. JENSEN und B. BACK: Komplexverbindungen von Dikarbonsäurehydraziden. (25. Mai 1936.)

G. RIENÄCKER und W. DIETZ: Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Silber-Legierungen. (30. Mai 1936.)

H. BRINTZINGER, CH. RATANARAT und W. ECKARDT: Zur Kenntnis der Dialysenmethode. IV. Die Unabhängigkeit der Ionengewichtsbestimmung von der Wasserstoffionenkonzentration der dialysierenden Lösung. (5. Juni 1936.)

W. SCHRÖDER: Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. I. (5. Juni 1936.)

G. TAMMANN und H. WARRENTRUP: Korrosionsschutz des Eisens durch Arsen. (7. Juni 1936.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

936
fügt
Seite
337
341
347
351
353
376
385
402
413
415
417
423
425
hat-
der
en.
er-
en-
der
36.)
ol-
en.
es)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 227, Heft 4

26. Juni 1936

Zur Kenntnis der Fluoride und Silicofluoride des Rubidiums

Von JULIUS MEYER und WILHELM TAUBE

Im Jahre 1905 hatten JULIUS MEYER und HANS EGTELING¹⁾ sowohl das normale Rubidiumfluorid RbF als auch das saure Salz RbHF_2 dargestellt und die Eigenschaften beider Salze untersucht. Neben diesen beiden in Wasser sehr leicht löslichen Fluoriden hatten sie auch noch sehr kleine Mengen eines sehr schwer löslichen Rubidiumsalzes aufgefunden, das sie in Anlehnung an eine Angabe von H. MOISSAN²⁾ über die Existenz der übersauren Kaliumfluoride KH_2F_3 und KH_3F_4 als ein Gemisch der entsprechenden übersauren Rubidiumfluoride RbH_2F_3 und RbH_3F_4 betrachteten. Indessen war ihnen schon damals die ungewöhnliche Schwerlöslichkeit und Temperaturbeständigkeit dieses Produktes als merkwürdig aufgefallen, die im auffallenden Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit der Salze RbF und RbHF_2 steht, von denen das letztere außerdem beim Erhitzen sehr leicht Fluorwasserstoff abspaltet und in das normale Rubidiumfluorid übergeht. Bei den übersauren Rubidiumfluoriden wäre eine noch größere Wasserlöslichkeit und eine noch erheblichere Temperaturempfindlichkeit zu erwarten gewesen.

Die damaligen Zweifel an der Existenz dieser Salze sind jetzt durch CH. FINBAK und O. HASSEL³⁾ erheblich verstärkt worden, da beide Forscher im Anschluß an eine Beobachtung von GOSSNER⁴⁾ nachgewiesen haben, daß gewisse Salze, die man bisher als saure Fluoride betrachtet hatte, in Wirklichkeit aus Silicofluoriden bestanden haben. Tatsächlich enthält die üblicherweise verwendete Handelsflußsäure regelmäßig kleine Mengen von Kieselfluorwasserstoffsäure. FINBAK und HASSEL sprechen daher die Vermutung aus, daß es sich bei MOISSAN und bei MEYER und EGTELING nicht um saure Fluoride des Kaliums bzw. des Rubidiums gehandelt habe,

¹⁾ JUL. MEYER u. H. EGTELING, Z. anorg. Chem. 46 (1905), 174.

²⁾ H. MOISSAN, Compt. rend. 106 (1888), 547.

³⁾ C. H. FINBAK u. O. HASSEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 175.

⁴⁾ B. GOSSNER, Z. Kristallogr. 47 (1907), 488.

sondern um die entsprechenden Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure. Wir haben diese Vermutungen nachgeprüft und gefunden, daß das Salz, welches sich beim Versetzen von Handelsflußsäure mit etwas Rubidiumcarbonat ausscheidet, tatsächlich kein übersaures Rubidiumfluorid, sondern Rubidiumsilicofluorid Rb_2SiF_6 ist, daß aber anderseits ein übersaures Salz RbH_2F_3 existiert.

Es wurden 5 g reines Rubidiumcarbonat mit einem großen Überschuß von etwa 40%iger Flußsäure versetzt, und die Lösung zum Vertreiben der Kohlensäure auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich am Boden der Platinschale geringe Mengen eines farblosen Salzes ab, das fast dieselbe Lichtbrechung wie die darüberstehende Lösung aufwies und dem von MEYER und EGGLING beschriebenen Stoffe in jeder Weise entsprach. Da die Vermutung nahe lag, daß es sich um Rb_2SiF_6 handelte, wurde dieses Salz zum Vergleich unmittelbar aus Kieselfluorwasserstoffsäure und Rubidiumcarbonat hergestellt. Es zeigte die gleichen Eigenschaften wie das aus Flußsäure gewonnene Produkt; demnach enthielt unsere Flußsäure kleine Mengen von Kieselfluorwasserstoffsäure. Unter dem Mikroskop zeigten beide Salze gleiche Kristallformen. Der Rubidiumgehalt beider Salze, die mit Alkohol gewaschen und in der Luft getrocknet worden waren, wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Verglühen des Rückstandes mit etwas Ammoniumcarbonat bestimmt. Das aus Flußsäure erhaltene Salz wies einen Gehalt von 54,44% Rb, das aus Kieselfluorwasserstoffsäure gewonnene Produkt einen solchen von 54,35% Rubidium auf, während dem Salze Rb_2SiF_6 ein Gehalt von 54,61% Rb zukommt.

Die Zweifel von FINBAK und HASSEL an der Existenz von übersauren Fluoriden treffen aber trotzdem nicht beim Rubidium und sicherlich auch nicht beim Kalium zu. Denn es ist uns gelungen, aus der vom Silicofluorid befreiten Flußsäurelösung durch Eindampfen das Salz RbH_2F_3 zu gewinnen. Die Lösung wurde soweit eingedampft, daß sie beim Abkühlen auf Zimmertemperatur gerade erstarrte. Wenn man die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Festwerden eindampft, so geht die angelagerte Flußsäure zum allergrößten Teil fort, so daß das übrigbleibende Produkt beim Erhitzen im Trockenschrank auf 150° nur 4,62% an Gewicht verlor. Die beim Abkühlen sich bildende farblose Masse ist kristallinisch und in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reagiert sauer und greift Glas an. Die Kristallmasse wurde zerstoßen und im Exsikkator mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, worauf durch Ab-

rauchen mit Schwefelsäure eine Rubidiumbestimmung durchgeführt wurde. Sie ergab 59,20 und 59,31% Rb, während dem übersauren Rubidiumfluorid RbH_2F_3 ein Rubidiumgehalt von 59,16% entspricht. Daß es sich tatsächlich um dieses Salz handelt, konnte auch durch Titration der angelagerten Flußsäure nachgewiesen werden. Mit Phenolphthalein als Indikator wurden 26,61 und 26,94% HF ermittelt, während dem Salze RbH_2F_3 27,67% HF, dem Salze RbHF_2 16,08% entsprechen. Die Differenz von 0,75% HF ist höchstwahrscheinlich auf einen kleinen Gehalt an Rubidiumsilicofluorid zurückzuführen. Es scheint nämlich, daß sich beim Trocknen derartiger übersaurer Fluoride in Glasexsikkatoren etwas Siliciumtetrafluorid bildet, das dann in das übersaure Salz unter Bildung von Rb_2SiF_6 einwandert.

Wir haben schließlich noch eine Bestimmung des Gesamtfluor gehaltes nach STARCK¹⁾ als PbClF in neutraler Lösung vorgenommen. Dabei ergaben sich 38,9% F, während RbH_2F_3 39,4% F verlangt.

An der Existenz eines Salzes RbH_2F_3 ist demnach wohl kaum zu zweifeln, und wir haben auch keine Bedenken, die Existenz des von MOISSAN angegebenen Salzes KH_2F_3 für richtig zu halten.

Der Fluorwasserstoff in dem neu aufgefundenen Salze ist nicht sehr fest gebunden und kann durch Erhitzen teilweise ausgetrieben werden. Es wurde eine abgewogene Menge Substanz zu diesem Zwecke im Trockenschrank auf 150—190° erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug nach $1\frac{1}{2}$ Stunden 12,71%, nach 5 Stunden 13,1%, nach 8 und 10 Stunden war ein Grenzwert von 13,4% erreicht. Für die Abspaltung eines Moleküls HF aus RbH_2F_3 berechnen sich 13,8%. Demnach bildet sich beim Erhitzen das einfach saure Rubidiumfluorid, RbHF_2 , das von MEYER und EGGLING schon früher durch Vermischen einer Rubidiumfluoridlösung mit der äquivalenten Menge Flußsäure dargestellt worden war.

Unsere Versuche, aus dem übersauern Rubidiumfluorid RbH_2F_3 den gesamten angelagerten Fluorwasserstoff durch Glühen auszutreiben, führt zu keinem Erfolg, da bei diesen Temperaturen auch das RbF flüchtig geht. Wir haben das Salz deshalb längere Zeit im Sandbade auf 380° erhitzt und schließlich eine Gewichtsabnahme von 23,07% feststellen können, während die Theorie eine Abnahme von 27,96% verlangt. Wir führen diese Differenz wiederum auf einen Gehalt an Rubidiumsilicofluorid zurück. Es scheint unver-

¹⁾ G. STARCK, Z. anorg. Chem. 70 (1911), 173.

meidlich zu sein, daß sich beim Trocknen von sauren Fluoriden in Glasexsikkatoren Siliciumtetrafluorid bildet, das dann von der Substanz als Silicofluorid absorbiert wird. Tatsächlich blieben beim Auflösen unserer ursprünglich reinen Fluoride in Wasser kleine Mengen von schwerlöslichem Rubidiumsilicofluorid zurück. Als wir jedoch das Salz RbH_2F_3 in einem behelfsmäßig hergestellten Exsikkator aus Platinschalen über konzentrierter Schwefelsäure trockneten, so daß die Bildung von Siliciumtetrafluorid und damit auch von Rubidiumsilicofluorid nicht zu befürchten war, erhielten wir nach 3-tägigem Trocknen ein Produkt, das beim Erhitzen auf 150° schließlich einen konstanten Gewichtsverlust von 13,85 und 13,78% HF gleich einem Molekül HF, bei 380° aber einem solchen von 27,12% HF gleich 2 Molekülen HF aufwies. Diese Gewichtsverluste stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten 13,8 und 27,69% HF. Das so getrocknete Salz war also frei von Rubidiumsilicofluorid.

Zusammenfassung

1. Das schwerlösliche, beim Versetzen von Flußsäure mit Rubidiumcarbonat in kleinen Mengen entstehende Salz ist Rubidiumsilicofluorid.

2. Es wurde außer dem normalen Rubidiumfluorid RbF und dem einfach sauren Rubidiumfluorid RbHF_2 auch das übersaure Rubidiumfluorid RbH_2F_3 dargestellt. Diese Fluoride sind sehr häufig durch Silicofluoride verunreinigt. Das Siliciumtetrafluorid und die Kieselfluorwasserstoffsäure stammen wahrscheinlich aus den Glasgefäßen, auf welche die Flußsäure und die sauren Fluoride einwirken.

Breslau, den 8. April 1936. Anorganische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Institutes der Universität und Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1936.

Über die Hydratation von Ionen

Von H. BRINTZINGER

Über die vor kurzem unter diesem Titel von O. SCHMITZ-DUMONT¹⁾ gegen unsere Untersuchungen über die Hydratation der Ionen und insbesondere die Bestimmung komplexer Aquoionen²⁾ gerichtete Kritik ist folgendes zu sagen:

I. Die komplexen Aquoionen

Die grundsätzliche Anschauung von O. SCHMITZ-DUMONT über die komplexen Aquoionen scheint mir in folgenden Sätzen³⁾ enthalten zu sein: „Bei der rein koordinativen Betrachtungsweise müßte man alle in erster Koordinationssphäre befindlichen Hydratwasser-moleküle zum Aquokomplex zählen. Da sich bei jedem hydratisierten Ion Hydratwassermoleküle in erster Sphäre, wenn auch noch so locker gebunden, befinden, kann ihre Anzahl sinngemäß niemals den Wert Null besitzen.“

Diesem liegt eine Auffassung zugrunde, die sich von der unsrigen grundsätzlich unterscheidet und die auf die mehr oder weniger großen elektrostatischen Kräfte, die zwischen den Ionen und den dipolaren Wassermolekülen wirksam sind, keine Rücksicht nimmt. Wäre die Ansicht von O. SCHMITZ-DUMONT richtig, dann müßten die größten Ionen, also die Ionen mit dem größten Radius am meisten Hydratwassermoleküle, „wenn auch noch so locker gebunden“, im Aquokomplex enthalten, denn sie besitzen ja die größte Oberfläche und können damit auch am meisten Wassermoleküle in erster Sphäre befindlich enthalten. Umgekehrt könnten bei Ionen mit sehr kleinem Radius angesichts der sehr kleinen Ionenoberfläche nur recht wenig Wassermoleküle in der ersten Sphäre Platz nehmen.

Vergleicht man, um einen konkreten Fall zu wählen, zwei gleich-geladene Kationen, etwa Barium- und Berylliumion oder Lanthan-

¹⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1935), 33.

²⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 113; 223 (1935), 101.

³⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, l. c., S. 34.

und Aluminiumion, so müßte, wenn die Auffassung von O. SCHMITZ-DUMONT zu Recht bestünde, das große Bariumion viel mehr Wassermoleküle komplex binden können als das sehr kleine Berylliumion und auch das große Lanthanion müßte ein komplexes Aquoion mit wesentlich mehr Molekülen Wasser bilden als das kleine Aluminiumion.

Gerade das Gegenteil ist aber richtig.

Für die Bildung komplexer Ionen, auch komplexer Aquoionen, spielen — worauf wir erst vor kurzem wieder hingewiesen haben¹⁾ — die elektrostatischen Kräfte, die zwischen Zentralion und elektrisch entgegengesetzt geladenen oder elektrisch neutralen, aber dipolaren Liganden wirksam sind, eine wesentliche Rolle. So ist es auch durchaus verständlich, daß das kleine Aluminiumion dank seines großen elektrostatischen Potentials mehr Wassermoleküle komplex zu binden vermag als das große Lanthanion und es scheint auch plausibel, daß das sehr kleine zweiwertige Berylliumion ein komplexes Aquoion mit viel Wasser auszubilden vermag, während das sehr viel größere Bariumion hierzu nicht mehr imstande ist. Ganz allgemein gilt, daß die Menge des von den Ionen komplex gebundenen Wassers mit abnehmendem Radius und zunehmender Ladung, also mit steigendem elektrostatischen Potential größer wird.

Unter einem komplexen Aquoion verstehen wir dabei ein aus Zentralion und einer bestimmten Zahl von Wassermolekülen gebildetes, elektrisch geladenes chemisches Individuum, das stöchiometrisch definiert ist und das sich — wie im Falle unserer Untersuchung — im gelösten Zustand (in Wasser) befindet.

Daß sich beim Lösen der Salze der meisten, insbesondere der zwei- und mehrwertigen Metallionen in Wasser komplexe Aquoionen bilden, dürfte eine allgemein bekannte Tatsache sein. So ist es z. B. sicher, daß in einer Kupfer(2)-, Mangan(2)-, Eisen(2)- oder Eisen(3)- usw. Salzlösung keine einfachen Metallionen Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} oder Fe^{3+} vorliegen, wenn man auch der Einfachheit halber

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 221; H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 312. Natürlich kommen für die Bildung gemischter Aquokomplexe noch andere Momente in Frage, z. B. ob in der ersten komplexen Sphäre neben den übrigen Liganden noch weiterer Platz vorhanden ist, der dann durch Wassermoleküle besetzt werden kann. Dies konnten wir z. B. nachweisen für die Sulfosalze, die, wie sich aus den Dialysenkoeffizienten ergab, der Formulierung

$[\text{As} \frac{\text{S}_4}{(\text{H}_2\text{O})_2}]^{3-}$, $[\text{Sb} \frac{\text{S}_4}{(\text{H}_2\text{O})_2}]^{3-}$, $[\text{Sn} \frac{\text{S}_4}{(\text{H}_2\text{O})_2}]^{4-}$, $[\text{Mo} \frac{\text{S}_4}{(\text{H}_2\text{O})_2}]^{2-}$ und $[\text{V} \frac{\text{S}_3}{(\text{H}_2\text{O})}]^{1-}$ entsprechen.

in Reaktionsgleichungen und Formeln so zu schreiben pflegt, sondern komplexe Metall-aquo-Ionen, die sich aus den Zentralionen mit ihrem verhältnismäßig starken elektrostatischen Potential und den dipolaren Wassermolekülen bilden. Demnach wäre die Frage zu stellen nach der Zahl der von jedem dieser Zentralionen in Gegenwart eines großen Wasserüberschusses zu einem komplexen Aquoion gebundenen Wassermoleküle. Als untere Grenze für diese Zahl wird die für das betreffende Zentralion aus den im kristallinischen Zustand befindlichen Verbindungen ermittelte, normalerweise geltende Koordinationszahl anzusehen sein. Dabei ist aber zu bedenken, daß bei Zentralionen mit sehr großem elektrostatischen Potential die Möglichkeit der Bildung von komplexen, stöchiometrisch definierten Aquoionen mit einer größeren Zahl von Wassermolekülen durchaus wahrscheinlich ist. Nachdem die Existenz zweischaliger komplexer Ionen durch uns einwandfrei nachgewiesen ist¹⁾, scheint es naheliegend, auch bei komplexen Aquoionen, deren Zentralionen ein großes elektrostatisches Potential besitzen, die Ausbildung von mehr als einer komplexen Schale anzunehmen.

Wir haben mit Hilfe der Dialysenmethode diese komplexen Metall-aquo-Ionen bestimmt und in der Tat bei einer großen Zahl solcher Ionen die Koordinationszahl 6 gefunden: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, also, wie oben ausgeführt, den unteren Grenzwert. Bei den Ionen mit größerem elektrostatischen Potential, also mit kleinerem Radius bzw. größerer Ladung bzw. beidem traten aber, wie erwartet, größere Koordinationszahlen auf: $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$, alles ganze Vielfache von 6. Chrom(3)-Ion macht mit $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{3+}$ eine Ausnahme.

Bei der Untersuchung einer sehr großen Zahl verschiedenartiger komplexer Ionen haben wir in den weitaus meisten Fällen die der üblichen Formulierung entsprechenden Ionengewichte gefunden. Die abweichenden Fälle zeigen, daß hier etwas anderes vorliegt als das, was man bisher angenommen hat²⁾. So entdeckten wir u. a. auf

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 253; 224 (1935), 283; 225 (1935), 33, 312, 365.

²⁾ Auf Grund der Kenntnis der zweischaligen Komplexverbindungen sowie des vermutlichen Bildungsmechanismus der Komplexverbindungen sind wir geneigt, auch für die Sulfatokomplexe eine zweischalige Struktur anzunehmen, wie z. B. für den Cyanoferroat- und den Cyanokobaltoatkomplex, sie also als Sulfato-aquo-metall-Ionen anzusprechen, die z. B. nach dem Typus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_2^{2-}$ zu formulieren wären.

diese Weise die große Klasse der zweischaligen Komplexverbindungen¹⁾ und fanden die wahre Zusammensetzung der Sulfosalze des Arsen, Antimons, Zinns, Molybdäns und Vanadins, beim Zinn in Übereinstimmung mit dem von E. E. JELLEY²⁾ für das Natriumsulfostannat durch Abbau erhaltenen Befund: $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{\text{S}_4}$.

Auf Grund der bei der Untersuchung der komplexen Ionen erhaltenen richtigen Befunde nehmen wir an, daß auch die für die komplexen Aquoionen erhaltenen Ergebnisse der Wirklichkeit entsprechen. Oder sollten gerade die komplexen Aquoionen eine Ausnahme machen? Schon die sehr plausiblen Koordinationszahlen der von uns ermittelten komplexen Aquoionen lassen es als unwahrscheinlich ansehen, daß die komplexen Aquoionen sich anders verhalten sollen als andere komplexe Ionen.

Wie wir in einer erst vor kurzem veröffentlichten Arbeit³⁾ nachweisen konnten, kommt den komplexen Aquoionen eine ganz besondere physikalische und chemische Bedeutung zu. Es scheint nämlich Voraussetzung für die Bildung komplexer Verbindungen zu sein, daß mindestens ein Partner der zukünftigen Komplexverbindung, entweder das zukünftige Zentralion oder die zukünftigen Liganden, besser aber beide, in wäßriger Lösung ein komplexes Aquoion bildet; d. h. energetisch gesehen: das elektrostatische Potential der als Zentralion oder als Liganden in Frage kommenden Ionen muß mindestens so groß sein, daß es beim Auflösen derselben in Wasser zur Bildung eines komplexen Aquoions kommen muß.

Das Wasser spielt gegenüber den leicht komplexbildenden Ionen dank seines Dipolcharakters nicht nur die Rolle eines Lösungsmittels, sondern es hat auch die Fähigkeit — genau so wie andere dipolare Moleküle — sich an solche Ionen unter Bildung von komplexen Ionen anzulagern. Diese komplexen Aquoionen sind genau so gut chemische Individuen wie andere komplexe Ionen. Sie unterscheiden sich von solchen anderen Ionen nicht prinzipiell, sondern nur eventuell durch den Grad der Beständigkeit. Man kann sie bei geeigneter Behandlung mit stärker komplexbildenden Neutralteilchen, also solchen mit stärkeren Dipoleigenschaften bzw. mit entgegengesetzt geladenen Ionen in die entsprechenden anderen Komplexverbindungen umwandeln.

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, *l. c.*

²⁾ E. E. JELLEY, *Journ. chem. Soc.* **135** (1933), 1580.

³⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **225** (1935), 312.

Würde man an Stelle von Wasser z. B. flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel anwenden, dessen Moleküle ebenfalls Dipolcharakter besitzen, so würden sich in ganz ähnlicher Weise wie die komplexen Aquoionen komplexe Amminionen bilden. Ein solches in flüssigem Ammoniak gelöstes Ion hat E. ZINTL¹⁾ in dem Diamminnatriumion $[\text{Na}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$ entdeckt. Es spricht nichts dagegen, daß man sich diese komplexen Amminionen mit einer durch deren elektrostatische Wirkung ausgebildeten Hülle von elektrostatisch auf sie gerichteten Ammoniakmolekülen denkt, genau so wie man sich auch die Hydratation der Ionen vorstellt. Die beim Lösen von Ionen in Wasser eintretende Bildung von komplexen Aquoionen und die Hydratation der Ionen sind also nicht etwa ganz vereinzelt dastehende Vorgänge, sondern beide finden bestimmt Parallelen beim Lösen der Ionen in anderen Lösungsmitteln mit geeigneter Dielektrizitätskonstante und ausreichendem Dipolcharakter der Lösungsmittelmoleküle.

II. Die Hydratation

Aus unserer früheren Abhandlung²⁾ sowie dem vorausgehenden Abschnitt geht hervor, was wir unter „Hydratationshülle“ verstehen: eine die Ionen umgebende Hülle, bestehend aus Wassermolekülen, die infolge ihres Dipolcharakters elektrostatisch auf die Ionen gerichtet sind, ohne daß es zur Bildung einer stöchiometrisch definierten Verbindung, eines chemischen Individuums, zwischen diesen Wassermolekülen und den Ionen kommt.

Wendet man auf die Untersuchung eines noch nicht endgültig gelösten Problems eine neue Methode an — wie wir dies im Falle des Problems der Hydratation mit der Dialysenmethode getan haben — so kann es geschehen, daß sich neue Gesichtspunkte ergeben, die mit den bisherigen, durch andere Methoden erhaltenen Ergebnissen nicht völlig in Einklang stehen, die aber zur endgültigen Lösung des Problems doch beizutragen vermögen. In diesem Sinne soll auch unsere Untersuchung über die Hydratation aufgefaßt werden, deren Ergebnis im Falle der Elementarionen ja nicht prinzipiell, sondern nur graduell von dem bisher bekannten abweicht. Immerhin scheint uns die Auffindung einer einfachen Gesetzmäßigkeit zwischen Hydratation und elektrostatischem Potential der Ionen ein Fortschritt zu sein, ebenso die von H. TOLLERT³⁾ beobachtete gute Übereinstimmung

¹⁾ E. ZINTL u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. A **154** (1931), 47; B. **16** (1932), 183; Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 113.

²⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 221.

³⁾ H. TOLLERT, Z. phys. Chem. (A) **174** (1935), 239.

unserer Hydratationswerte mit zahlreichen anderen Ioneneigenschaften.

Auch auf die schon früher mitgeteilte interessante Tatsache sei hier nur kurz hingewiesen¹⁾), daß nämlich die Gewichte eines komplexen Ions mit Hilfe der Dialysenmethode richtig und gleich gefunden werden, gleichgültig, von welchem passenden Vergleichsion man auch ausgeht und wievielwertig dieses Vergleichsion ist. Dieser äußerst wichtige Befund liefert ebenfalls einen neuen Gesichtspunkt für die Frage des Aufbaues gelöster Ionen. Denn man wird hieraus den Schluß ziehen müssen, daß für die komplexen Ionen bzw. die Ionen mit verhältnismäßig großem Ionvolumen die Hydratation praktisch keine Rolle mehr spielt, daß also diese Ionen gar nicht mehr hydratisiert sind oder daß diese Ionen zwar noch eine Hydratationshülle besitzen, welche aber nicht mit dem Ion wandert, sondern sich bei jeder Bewegung desselben von neuem durch Richten der umgebenden Wassermoleküle auf das Ion bildet. In diesem Sinne dürfte die für die komplexen Rhodanometallionen gefundene Gesetzmäßigkeit²⁾ nicht als durch die Hydratation bedingt angesehen werden, sondern bedingt durch die mit der Ladung der komplexen Ionen zunehmende Zahl der Liganden.

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 221.

²⁾ Herr SCHMITZ-DUMONT (l. c., S. 44, Fußnote 1) rechnet aus der von uns angegebenen graphischen Darstellung des Zusammenhangs zwischen elektrostatischem Potential und Hydratation der Rhodanometallionen die Ionenradien dieser Ionen in Å aus. Da die elektrostatischen Potentiale aber unter Zuhilfenahme der Ioneninkremente ermittelt wurden, also nur relative Werte darstellen, ist es natürlicherweise nicht möglich, aus ihnen Ionenradien in Å zu berechnen. Ebensowenig läßt sich das elektrostatische Potential von S_2O_3 , das aus der Funktion Hydratation/elektrostatisches Potential unter Zuhilfenahme der Ionenradien nach ZACHARIASEN (in Å) berechnet wird, in Vergleich setzen mit einem aus den Rauminkrementen der Ionen berechneten elektrostatischen Potential, wie dies O. SCHMITZ-DUMONT auf S. 44, Abs. 1 getan hat. Der dort von O. SCHMITZ-DUMONT festgestellte Widerspruch findet dadurch eine natürliche Erklärung, daß O. SCHMITZ-DUMONT zwei Dinge gleich setzt, die unter keinen Umständen gleich gesetzt werden dürfen, nämlich die Ionenradien in Å und die Ionenradien, die aus den nur Relativwerte darstellenden Rauminkrementen berechnet wurden.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, den 16. Februar 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1936.

Über die Hydratation von Ionen

Von OTTO SCHMITZ-DUMONT

Mit meiner unter obigem Titel vor kurzem erschienenen Abhandlung¹⁾ sollte nachgewiesen werden, daß es im Gegensatz zur Annahme H. BRINTZINGER's unmöglich ist, mit Hilfe der Dialysenmethode in die Struktur der Hydrathülle von Ionen einzudringen. Auf Grund von Dialysenkoeffizienten läßt sich entweder die Zahl der komplex gebundenen Hydratwassermoleküle oder die Gesamthydratation berechnen aber nicht beides zugleich. Da in der vorstehenden Entgegnung H. BRINTZINGER's auf diese Kernfrage nicht eingegangen wird, nehme ich an, daß sich Herr BRINTZINGER meinen grundsätzlichen Argumentationen anschließt.

Im übrigen habe ich in meiner Abhandlung einen Versuch unternommen, die Experimentalergebnisse H. BRINTZINGER's im einzelnen zu deuten. Ich bin dabei von den beiden Möglichkeiten ausgegangen, daß der Dialysenkoeffizient entweder von dem gesamten Hydratwasser oder in erster Annäherung nur von dem komplex gebundenen mitbestimmt wird. Bei Elementarionen hielt ich den ersten, bei großräumigen Komplexionen den zweiten Fall für gegeben, so daß die Dialysenkoeffizienten dieser letzteren Ionen, sofern sie kein komplex gebundenes Hydratwasser besitzen, in erster Annäherung nur von dem Ionengewicht bedingt werden. Es ist natürlich möglich, daß die stabilen Aquokomplexe von Elementarionen den großräumigen Komplexionen analog behandelt werden müssen. Ob dies aber für alle Aquokomplexe von Elementarionen gilt, möchte ich sehr in Frage stellen. Die Tatsache allein, daß nach der Dialysenmethode oft plausible Werte für die Zahl der komplex gebundenen Hydratwassermoleküle bei Elementarionen gefunden werden, genügt noch nicht zum Beweis. Wollte man allen von H. BRINTZINGER untersuchten Elementarionen stabile Aquokomplexe zuschreiben, die sich wie die großräumigen Komplexionen verhalten, so daß ihre Dialysenkoeffizienten von dem nicht komplexen Hydratwasser unbeein-

¹⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 33.

flußt bleiben¹⁾), wäre es unmöglich, nach der Dialysenmethode etwas über die Gesamthydratation auszusagen und die von H. BRINTZINGER festgestellte lineare Beziehung zwischen der Gesamthydratation und dem elektrostatischen Potential von Elementarionen würde gegenstandslos. Auf diese Konsequenz wollte ich meine Betrachtungen nicht von vorneherein abstimmen.

Als Diskussionsgrundlage greift H. BRINTZINGER einen von mir in der Anm. 2 auf S. 34 (l. c.) gegebenen Kommentar heraus. Die betreffenden von H. BRINTZINGER als „meine grundsätzliche Anschauung über die komplexen Aquoionen“ bezeichneten Sätze bilden keineswegs die Grundlage des von mir behandelten Fragenkomplexes, sind also für die Diskussion des eigentlichen Problems ohne Belang.

Meine Abhandlung basiert nicht auf dieser „rein geometrisch-koordinativen Betrachtungsweise“, sondern, wie in der gleichen Anmerkung am Schluß betont wird, auf der von H. ULLICH gegebenen Definition der komplexen Hydratwassermoleküle, die auf einer energetischen Grundlage fußt.

H. BRINTZINGER vertritt in seiner Entgegnung (Anm. 2, S. 346) den Standpunkt, daß die elektrostatischen Ionenpotentiale berechnet einerseits auf Grund von Ionenradien (nach ZACHARIASEN), andererseits mit Hilfe der Rauminkremente von Ionen unter keinen Umständen miteinander in Beziehung gebracht werden dürfen. Dem kann ich nicht beipflichten. Nach W. BILTZ (Raumchemie der festen Stoffe S. 200) stehen Ionenvolumen und Ioninkrement in gewisser Beziehung zueinander, so daß man, von einigen Ausnahmen abgesehen, aus dem Ioninkrement großenordnungsmäßig das Ionenvolumen und mithin auch

¹⁾ Wird aus den für die freie Ionewanderung geltenden Ionenbeweglichkeiten die Hydratation unter Anwendung des STOKES'schen Gesetzes berechnet, so wird nach H. ULLICH nur das komplex gebundene Hydratwasser erfaßt. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß dies ohne weiteres auf die Auswertung der Dialysenkoeffizienten zu übertragen ist, so wäre es um so notwendiger, einmal den Gültigkeitsbereich der von H. BRINTZINGER benutzten, lediglich empirisch begründeten Beziehung $\lambda \sqrt{M} = \text{const.}$ exakt festzustellen. Wenn diese physikalisch kaum zu deutende Formel auch nachgewiesenermaßen für großräumige, insbesondere schwach hydratisierte Komplexionen annähernd gilt, so ist damit noch nicht gesagt, daß sie auch immer bei Elementarionen angewandt werden darf. Die Hydratationszahlen von Elementarionen, berechnet aus den Ionenbeweglichkeiten mit Hilfe des STOKES'schen Gesetzes, stimmen durchaus nicht immer mit den von H. BRINTZINGER auf Grund der Dialysenkoeffizienten berechneten überein. So findet z. B. H. BRINTZINGER für Ba^{2+} die Hydratation (Anzahl der komplex gebundenen H_2O -Moleküle) gleich Null, während sich aus der Ionenbeweglichkeit nach H. ULLICH die Hydratationszahl 5 als unterster Grenzwert ergibt. Diese auch in anderen Fällen festzustellende Abweichung mahnt zu äußerster Vorsicht.

größenordnungsmäßig den Ionenradius ermitteln kann. Setzt man Ioneninkrement = mol. Ionenvolumen, so errechnet sich nach der Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{I}{\pi N}} \quad (I = \text{Ioneninkrement}, N = \text{AVOGADRO'sche Zahl})$$

in der Regel ein zu hoher Wert für den Ionenradius r , der also noch eine, dem Verhältnis $\frac{\text{mol. Ionenvolumen}}{\text{Ioneninkrement}}$ entsprechende, Korrektur erfahren muß. Bei dem

von mir als Beispiel herausgegriffenen Tetrarhodanozinkion $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (Anm. 1 auf S. 44 meiner Abhandlung l. c.) habe ich diese Korrektur nicht berücksichtigt. Sie ist auch von keinem wesentlichen Einfluß auf meine Betrachtungen. Um sich einen Begriff von der ungefähren Größe der hier in Betracht kommenden Korrekturen zu machen, kann man den aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleiteten Ionenradius von $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-} \quad r = 4,2 \text{ \AA}^1$ mit dem aus dem Ioneninkrement²⁾ abgeleiteten Ionenradius $r_z = 4,84 \text{ \AA}$ vergleichen. Der von mir für $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ angegebene Ionenradius von $4,65 \text{ \AA}$ würde dann etwa auf den Wert $4,0 \text{ \AA}$ sinken, was immer noch in Widerspruch zu dem von H. BRINTZINGER errechneten niedrigen Wert von $1,19 \text{ \AA}$ [Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 111] steht³⁾. Aus Vorstehendem ergibt sich nun ohne weiteres die Möglichkeit, elektrostatische Ionenpotentiale, die einerseits mit Hilfe der Ionenradien (nach ZACHARIASEN) und andererseits unter Verwendung der Ioneninkremente berechnet wurden, miteinander zu vergleichen. Insbesondere gilt dies auch für den Vergleich des elektrostatischen Potentials V von $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, das aus den Beziehungen Hydratation/elektrostatisches Potential entnommen wird, die von H. BRINTZINGER graphisch dargestellt wurden, einmal unter Verwendung der Ionenradien von Elementarionen (nach ZACHARIASEN) und das andere Mal auf Grund der Ioneninkremente der Rhodanometallionen. Die Differenz der beiden sich ergebenden V -Werte ($6,0 \cdot 10^{-2}$ und $0,8 \cdot 10^{-2}$ elektrostatisches Element) ist derart groß, daß auch bei

¹⁾ Dieser Wert ergibt sich als arithmetisches Mittel aus dem halben Abstand zweier benachbarter Pt-Atome und der Differenz (Abstand Pt—K vermindert um den Radius von K^{1+}).

²⁾ Berechnet mit Hilfe der Inkremententabelle bei W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 238. Berechnet man das Inkrement von $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ aus dem Molekularvolumen von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6] = 217$ und dem Inkrement von K^{1+} , so ergibt sich ein Ionenradius von $4,4 \text{ \AA}$.

³⁾ In der Anm. 1 auf S. 44 meiner Abhandlung (l. c.) habe ich die Bemerkung gemacht, daß die von H. BRINTZINGER [Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 111] errechneten Ionenradien der Rhodanometallionen „wahrscheinlich infolge eines Versehens“ viel zu niedrig angegeben seien. Dem liegt ein Mißverständnis meinerseits zugrunde. H. BRINTZINGER hat tatsächlich die betreffenden Ionenradien aus der von ihm errechneten Hydratation der Rhodanometallionen mit Hilfe der für die Elementarionen gefundenen Beziehung elektrostatisches Potential/Hydratation berechnet. Wie ich jedoch gezeigt habe, können die bei den Rhodanometallionen von H. BRINTZINGER angegebenen Hydratationszahlen nicht als solche betrachtet werden, womit sich eine Diskussion der mit Hilfe dieser Zahlen berechneten anomal niedrigen Ionenradien erübrigt.

Anbringung der notwendigen Korrektur¹⁾ der niedere Wert bei weitem nicht genügend verändert wird, um die bestehende Diskrepanz zum Verschwinden zu bringen. Meine hieraus gezogenen Schlußfolgerungen halte ich deshalb in vollem Maße aufrecht.

¹⁾ Der Wert von $0,8 \cdot 10^{-2}$ elektrostat. E. ist aus der graphischen Darstellung der Beziehung zwischen Hydratation und elektrostatischem Potential der Rhodanometallionen [Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 111, Fig. 1] abgelesen unter Berücksichtigung der von H. BRINTZINGER angenommenen Hydratation des S_2O_3 -Ions. Die Korrektur muß deshalb dem Verhältnis mol. Ionenvol./ Inkrement der Rhodanometallionen entsprechen, wodurch der oben angegebene Wert für das elektrostatische Potential auf etwa $1,0 \cdot 10^{-2}$ elektrostat. E. erhöht wird.

Bonn, Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1936.

Über die Hydratation von Ionen

Von H. BRINTZINGER

Der wesentliche Inhalt der unter diesem Titel von O. SCHMITZ-DUMONT veröffentlichten Abhandlung¹⁾ ist, daß es nicht möglich sei, auf Grund der Dialysenkoeffizienten von Ionen in die innere Struktur der Ionenhydrathüllen einzudringen, daß man also zwar die Gesamthydratation der Elementarionen ermitteln könne, daß es aber ausgeschlossen sei, Angaben über die komplex gebundenen Hydratwassermoleküle zu machen. Dies geht aus dem Absatz 2 seiner Zusammenfassung²⁾ eindeutig hervor: „Bei Elementarionen ist es möglich, nach der Dialysenmethode die Gesamthydratation zu ermitteln, sofern ein Elementarion als Bezugssion verwendet wird und die Gesamthydratation des letzteren bekannt ist. Dagegen ist es ausgeschlossen, Angaben über die Zahl der komplex gebundenen Hydratwassermoleküle zu machen.“

Nach meiner Auffassung lassen sich dagegen mit Hilfe der Dialysenkoeffizienten die komplexen Aquoionen der Elementarionen genau so bestimmen, wie sich auch andere komplexe Ionen, z. B. die verschiedenen Kobaltamminionen aus den Dialysenkoeffizienten ermitteln lassen. Als Bezugssionen hatten wir für unsere Messungen S_2O_3 und zur Kontrolle auch CrO_4 verwendet. Wie aus einigen inzwischen durchgeführten orientierenden Versuchen hervorgeht, erhält man praktisch dieselben Aquokomplexe der Elementarionen, wenn man an Stelle dieser Bezugssionen z. B. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ -, $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ - oder andere komplexe Ionen des dreiwertigen Kobalts als Bezugssionen benutzt³⁾.

Wir fanden⁴⁾ z. B., daß Lithium fünf und Natrium drei Moleküle Wasser komplex zu binden vermag; diese Werte stehen in guter

¹⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 33.

²⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 44.

³⁾ Hierüber wird später ausführlich berichtet werden.

⁴⁾ H. BRINTZINGER u. CH. RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 118.

Übereinstimmung mit den von H. Ulich¹⁾ aus den Ionenbeweglichkeiten nach der Stokes'schen Gleichung ermittelten Werten, nach denen die Zahl der komplex gebundenen Wassermoleküle bei Lithiumion mindestens 3,5 und höchstens 7, bei Natriumion mindestens 2 und höchstens 4 beträgt.

In seiner, dieser Abhandlung vorausgehenden Erwiderung gibt O. SCHMITZ-DUMONT nunmehr seinen oben gekennzeichneten ablehnenden Standpunkt über die Möglichkeit der Bestimmung komplexer Element-aquo-Ionen aus deren Dialysenkoeffizienten auf und nähert sich damit unserer Auffassung.

Auch meiner Feststellung, daß die in Å ausgedrückten Ionenradien nach ZACHARIASEN unter keinen Umständen gleichgesetzt werden dürfen mit den Ionenradien, die sich aus den Rauminkrementen berechnen lassen, wie dies O. SCHMITZ-DUMONT getan hatte²⁾, schließt sich O. SCHMITZ-DUMONT nun in seiner Erwiderung an.

Was die die Ionen umgebende, aus elektrostatisch gerichteten Wassermolekülen bestehende Wasserhülle und das problematische dieser Frage anbetrifft, verweise ich auf meine früher erschienene Abhandlung³⁾ sowie auf meine erste Erwiderung. Die von uns für diese Hülle früher angegebenen Hydratationszahlen⁴⁾ sollen keine absoluten, sondern nur Relativwerte darstellen; dies geht schon daraus hervor, daß wir die Hydratationszahl des Bezugsions nur als relativen Wert angaben. Zweifellos gehen die gerichteten Wassermoleküle einer solchen Hülle mit größer werdendem Abstand vom Anion allmählich über in ungerichtete Moleküle; es ist fraglich, ob es überhaupt möglich sein wird, eine Hülle solcher Art absolut zu erfassen. Auffallend ist und bleibt die von uns gefundene lineare Abhängigkeit dieser relativen Hydratationszahlen vom elektrostatischen Potential der Ionen, aus der sich sogar mit guter Annäherung die Radien der Elementionen errechnen lassen.

¹⁾ H. Ulich, Z. Elektrochem. **36** (1930), 505.

²⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 44.

³⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 221.

⁴⁾ H. BRINTZINGER u. CH. RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 113; **223** (1935), 101.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, den 13. April 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1936.

Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Gold- und Silber-Gold-Legierungen

[Katalytische Untersuchungen an Legierungen. I.¹⁾]

Von GÜNTHER RIENÄCKER

Mit 8 Figuren im Text

Bei der großen Bedeutung der Mischkontakte in der technischen Katalyse hat seit den ersten Versuchen MITTASCH²⁾ die Suche nach geeigneten neuen Kontakten ein sehr großes Erfahrungsmaterial zutage gefördert. Die vielen Einzeltatsachen wurden durch MITTASCH²⁾ geordnet, die möglichen Arten der Beeinflussung (Verstärkungen und Abschwächungen) charakterisiert und voneinander abgegrenzt.

Die Charakterisierung der Wirksamkeit eines Katalysators kann auf verschiedene Weise erfolgen. So kann man die Beeinflussung des Umsatzes, also der Geschwindigkeit einer Reaktion bei gegebenen Versuchsbedingungen als Maß benutzen („Aktivität“). Die Aktivität ist dementsprechend abhängig von der Temperatur und der Oberflächenentwicklung des Katalysators. Nach der ARRHENIUS'schen Gleichung läßt sich aus dem Temperaturkoeffizienten des Umsatzes die Aktivierungsenergie berechnen, die bei homogenen Reaktionen angibt, mit welcher Mindestenergie ein Zusammenstoß der Reaktionspartner erfolgen muß, damit der Zusammenstoß zum Umsatz führt. Je geringer die Aktivierungsenergie ist, desto größer ist die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße. In der heterogenen Katalyse ist sicher die Aktivierungsenergie einer Reaktion eine sehr unübersichtlich zusammengesetzte Größe³⁾, doch kann man auch nach den heute noch recht groben Anschauungen annehmen, daß sich in ihr die energetische Beeinflussung der sorbierten Substratmolekel im Kraftfeld der Katalysatoroberfläche widerspiegelt. Ein geringer Wert der Aktivierungsenergie bei einer Zerfallsreaktion weist also darauf hin, daß eine starke Wechsel-

¹⁾ Vgl. G. RIENÄCKER, Z. Elektrochem. 40 (1934), 487; Z. angew. Chem. 49 (1936), 320 (Vortragsreferate).

²⁾ A. MITTASCH, Z. Elektrochem. 36 (1930), 569.

³⁾ W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. 35 (1929), 278.

wirkung zwischen Katalysator und Substrat vorliegt, so daß erleichterter Zerfall des Substrats eintreten kann.

Im Hinblick auf die Verhältnisse der technischen Katalyse wird die Beschreibung der Leistung von Katalysatoren und Mischkatalysatoren häufig nur auf Grund ihrer Beeinflussung des Umsatzes, also der Aktivität vorgenommen. Durch Heranziehung der Aktivierungsenergien zu dieser Charakterisierung gelang es SCHWAB¹⁾, verschiedene Arten der Verstärkerwirkungen experimentell zu unterscheiden. So kann beispielsweise einerseits beim Mischkontakt im Vergleich zu den Komponenten eine Steigerung des Umsatzes beobachtet werden, die auf Vergrößerung der wirksamen Oberfläche zurückzuführen ist (Trägerwirkung, „strukturelle Verstärkung“), die Aktivierungsenergien bleiben dann im wesentlichen unverändert. In anderen Fällen tritt beim Mischkontakt eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie gegenüber der der reinen Komponenten ein („synergetische Verstärkung“).

Gerade die Deutung dieser besonders interessanten Art der Verstärkung der katalytischen Leistung von Stoffgemischen bereitet trotz des umfangreichen Erfahrungsmaterials, insbesondere auch der technischen Katalyse, große Schwierigkeiten. Von der Möglichkeit, diese Eigenschaften auf physikalische oder chemische Stoffeigenschaften der Komponenten zurückzuführen, ist man noch sehr weit entfernt. Das liegt nicht nur daran, daß über die einzelnen Teilprozesse des Reaktionsablaufes kaum quantitative Angaben zu machen sind²⁾, sondern auch daran, daß hauptsächlich die technisch wertvollen, aber auch viele der wissenschaftlich untersuchten Mischkontakte zu komplizierte Systeme sind, über deren Zustand zu wenig auszusagen ist. So erscheint es nicht überflüssig, möglichst einfache Stoffgemische als Katalysatormodelle zu prüfen, in der Hoffnung, hier leichter Ansätze für eine Deutung zu finden.

Als möglichst übersichtliche, in ihrem Zustand weitgehend zu beschreibende Modelle von Mehrstoffkatalysatoren erscheinen Legierungen geeignet, und zwar unter Verzicht auf hohe Aktivitäten besonders kompakte Metalle mit definierter Oberflächengröße³⁾. Ins-

¹⁾ G. M. SCHWAB u. H. SCHULTES, Z. phys. Chem. (B) **9** (1930), 265; G. M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931, S. 209.

²⁾ W. FRANKENBURGER, *l. c.*

³⁾ Daß die wahre Oberfläche von Metallen jedenfalls nicht großenordnungsmäßig verschieden ist von der meßbaren, wurde von O. ERBACHER nachgewiesen. Naturwiss. **20** (1932), 944.

besondere erscheint es von Interesse, einphasige Mischkontakte (homogenisierte Mischkristalle) in die Untersuchung mit einzubeziehen, die bisher noch wenig studiert sind¹⁾. Entsprechend setzen auch viele Deutungsversuche der Verstärkungswirkungen bei Mehrstoffkatalysatoren²⁾ das Vorliegen zwei- und mehrphasiger Katalysatoren voraus, bei denen sicher den Phasengrenzlinien³⁾ eine besondere Bedeutung zukommt. Daß aber das Auftreten derartiger Wirkungen nicht ausschließlich an mehrphasige Katalysatorsysteme gebunden ist, geht aus den bisher vorliegenden und den neugewonnenen Ergebnissen an Mischkristallen hervor; durch weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind vielleicht neue Hinweise zu erwarten.

In der vorliegenden Untersuchung werden zum Vergleich der katalytischen Leistung der reinen Stoffe mit den Mischungen hauptsächlich die Aktivierungsenergien benutzt, und zwar nicht nur, um die verschiedenen Verstärkereffekte trennen zu können. Die Umsätze und die daraus errechneten Aktivitäten sind nämlich sehr stark von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig und können bei ein und demselben kompakten Material sogar sehr stark schwanken; dementsprechend gibt ein bloßer Vergleich der Aktivitäten einer Mischkatalysatorreihe unter Umständen ein ganz falsches Bild. Die Aktivierungsenergie kann man dagegen zum mindesten beim Vorliegen kompakter Stoffe und bei gleicher Meßmethodik⁴⁾ als „Materialkonstante“ ansehen, die einen Vergleich der Leistung einer ganzen Katalysatorreihe eher ermöglicht.

Der Forderung möglichst klarer, übersichtlicher Verhältnisse muß auch die Reaktion genügen, die zur Prüfung der Leistung der Mischkontakte dient; am geeignetsten erscheinen einfache Spaltungsreaktionen.

In der vorliegenden Mitteilung wird über Messungen der Katalyse an Kupfer-Gold- und Silber-Gold-Mischkristallen berichtet, als Testreaktion wurde die Spaltung des Ameisensäuredampfes benutzt.

¹⁾ Vgl. z. B. J. ECKELL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 918; J. H. LONG, J. C. W. FRAZER u. E. OTT, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 1101; K. FISCHBECK u. F. SALZER, Z. Elektrochem. **41** (1935), 158.

²⁾ K. A. HOFMANN, Ber. **49** (1915), 2369; H. CASSEL, Naturwiss. **14** (1926), 103; R. WILLSTÄTTER, Faraday Lecture 1927, Naturwiss. **15** (1927), 585; G. M. SCHWAB, *l. c.*

³⁾ Vgl. G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. phys. Chem. B **1** (1928), 385.

⁴⁾ Über den Einfluß der Meßmethodik auf den Wert der Aktivierungsenergie vgl. G. M. SCHWAB u. R. STAEGER, Z. phys. Chem. B **25** (1934), 436.

I. Katalysatoren

Kupfer, Silber und Gold und ihre Legierungen wurden als Katalysatoren gewählt, weil sie recht sauerstoffbeständig sind bzw. leicht reduzierbare Oxyde bilden, so daß Veränderungen durch irreversible Oxydation infolge Zutritts von Sauerstoffspuren ausgeschlossen sind. In den Systemen Kupfer-Gold und Silber-Gold herrscht lückenlose Mischbarkeit, im System Kupfer-Silber besteht eine Mischungslücke von 3,5—91 Atom-% Silber. Über katalytische Messungen an diesem letzteren System, das einen zweiphasigen Mischkontakt darstellt, wird in einer folgenden Mitteilung gemeinsam mit W. DIETZ berichtet.

In der Mischkristallreihe Kupfer-Gold deutet der Gang der elektrischen Leitfähigkeiten auf Besonderheiten bei den Zusammensetzungen 75 Atom-% Cu (Cu_3Au) und 50 Atom-% Cu (CuAu), falls diese Legierungen längere Zeit bei rund 300° getempert worden waren. Röntgenographische Untersuchungen, erstmals von JOHANSSON und LINDE¹⁾, geben folgendes Bild: Nach längerem Glühen über 400° und raschem Abkühlen liegen (wie bei allen anderen Zusammensetzungen) kubisch-flächenzentrierte Mischkristalle mit ungeordneter (statistischer) Atomverteilung vor; nach dem Tempern bei 270 — 300° erhält man dagegen eine geordnete Atomverteilung, die in der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme an dem Auftreten der „Überstrukturlinien“, der Reflexionen mit gemischten Indizes (001, 110 usw.) zu erkennen ist. Die geordnete Mischphase Cu_3Au kristallisiert wie die Komponenten im kubisch-flächenzentrierten Gitter, bei CuAu tritt im geordneten Zustand eine kleine Verzerrung ein, es liegt ein tetragonales Gitter mit dem Achsenverhältnis $a/c = 1,065$ bis 1,08 vor. Beim Glühen werden beide Legierungen wieder in den ungeordneten Zustand mit kubisch-flächenzentriertem Gitter übergeführt, der infolge geringer Umwandlungsgeschwindigkeit nach rascher Abkühlung unter 200° erhalten bleibt.

Alle Umwandlungen verlaufen homogen²⁾. Die geordnete Phase Cu_3Au hat eine geringe Homogenitätsbreite, der tetragonale geordnete Typ CuAu ist dagegen in einem Bereich von etwa 45—60 Atom-% Cu darstellbar.

In der Reihe Kupfer-Gold wurden Katalysatoren folgender Zusammensetzung untersucht:

¹⁾ C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. **78** (1925), 439; **82** (1927), 449; G. BORELIUS, C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. **86** (1928), 291.

²⁾ Vgl. G. TAMMANN u. O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **158** (1926), 349; U. DEHLINGER u. L. GRAF, Z. Physik **64** (1930), 359.

100 Atom-% Cu	($a = 3,61 \text{ \AA}$)
75 Atom-% Cu	($a = 3,75 \text{ \AA}$) ungeordnet
75 Atom-% Cu	geordnet (Cu_3Au)
50 Atom-% Cu	($a = 3,88 \text{ \AA}$) ungeordnet
50 Atom-% Cu	geordnet (CuAu)
25 Atom-% Cu	($a = 3,98 \text{ \AA}$)
100 Atom-% Au	($a = 4,07 \text{ \AA}$)

Außer dem Einfluß der Änderung der Atomabstände auf die katalytischen Eigenschaften¹⁾ erschien in dieser Reihe interessant, ob den feinbaulichen Unterschieden zwischen den geordneten und ungeordneten Mischphasen Unterschiede in katalytischer Hinsicht entsprechen.

In der Reihe Silber-Gold liegt ebenfalls lückenlose Mischbarkeit vor; für das Auftreten geordneter Phasen hat man keine Anhaltspunkte. In diesem System wurden katalytische Messungen nur an den Legierungen mit 33,3 und 66,7 Atom-% Gold ausgeführt, nach den Ergebnissen war es wahrscheinlich, daß Messungen an weiteren Punkten dieses Systems nichts Neues bieten würden.

Die Metalle und Legierungen wurden in Form dünner Bleche oder Drähte benutzt. Der Zustand der Gold-Kupfer-Legierungen wurde durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen dauernd kontrolliert (vgl. S. 366).

II. Substrat

Als Testreaktion wurde eine einfache Zerfallsreaktion gewählt, um Komplikationen zu vermeiden, die z. B. bei einer bimolekularen Reaktion durch verschiedene Sorptionsverhältnisse der Ausgangsgase entstehen können. Der Zerfall des Ameisensäuredampfes erschien zu diesem Zwecke besonders geeignet, die zerfallende Molekel ist klein, die Spaltung an Metallen verläuft glatt unter Bildung von CO_2 und H_2 ²⁾ (Kontrolle durch Gasanalysen, vgl. S. 360 und 363), und das Ausgangsprodukt wie die Zerfallsprodukte reagieren weder mit den Katalysatormetallen noch mit Gefäßmaterial und Quecksilber. Endlich verläuft die Reaktion bei geeignet tiefen Temperaturen (140° bis 220°) mit günstigen Geschwindigkeiten, was im Hinblick auf die Stabilität der Katalysatoren erforderlich war; insbesondere wandeln sich die ungeordneten Mischphasen Cu_3Au und CuAu über 250° mit merklicher Geschwindigkeit in die geordneten um.

¹⁾ H. G. GRIMM u. E. SCHWAMBERGER, Réunion de Chimie physique Paris 1928, 214; E. CREMER, Z. phys. Chem. (A) 144 (1929), 231; J. ECKELL, l. c. Vgl. dagegen: G. M. SCHWAB, R. STAEGER u. H. H. v. BAUMBACH, Z. phys. Chem. (B) 21 (1933), 66.

²⁾ Vgl. P. SABATIER u. A. MAILHE, Compt. rend. 152 (1911), 1212.

Ein Nachteil der gewählten Zerfallsreaktion, die ja schon oft untersucht worden ist, insbesondere von HINSHELWOOD und Mitarbeitern¹⁾, ist ihre Überempfindlichkeit gegen zum Teil unkontrollierbare Einflüsse, die sich in sehr schwer zu erreichender Konstanz der Meßergebnisse unangenehm bemerkbar machen, wie auch aus den Meßergebnissen HINSHELWOOD's und seiner Mitarbeiter hervorgeht. Auch der Temperaturkonstanz ist große Sorgfalt zuzuwenden, da ja der Temperaturkoeffizient einer Reaktion bei gegebener Aktivierungsenergie bei tiefen Temperaturen recht groß ist und das ausnutzbare Temperaturgebiet entsprechend klein ist.

Die Bereitung der wasserfreien Ameisensäure geschah folgendermaßen: Käufliche, 90%ige Ameisensäure wird durch Versetzen mit wasserfreier Oxalsäure konzentriert²⁾, nach einigen Tagen von dem Kristallbrei des entstandenen Oxalsäuredihydrates abfiltriert und in ein kleines Kölbchen mit angesetztem Schliff destilliert. Unter Eiskühlung wird dann vorsichtig reinstes Phosphorpentoxyd eingetragen, wobei eine nur geringe Zersetzung der Ameisensäure eintritt. Das Kölbchen wird mit dem Schliff an das Vorratsgefäß der Apparatur angesetzt und mit der Hochvakuumpumpe evakuiert. Das Vorratsgefäß wird nach kurzdauerndem Abpumpen auf -79° gekühlt; bei laufender Pumpe destilliert dann bei Zimmertemperatur langsam die wasserfreie Ameisensäure in das Vorratsgefäß, wo sie monatelang ohne Zersetzung haltbar ist, wie sich durch manometrische Kontrolle des Dampfdruckes und durch Analysen ergab. Auch bei geringer Zersetzung hätte das Auftreten von Zersetzungsprodukten an einer Druckerhöhung bemerkt werden müssen.

III. Meßanordnung

Die Messungen wurden nach der statischen Methode durch manometrische Verfolgung der Zerfallsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ausgeführt. Eine Meßanordnung zeigt Fig. 1. Zur Druckmessung dient das abgekürzte Manometer M , dessen einer Schenkel birnenförmig erweitert ist, der andere, kapillar gehaltene ist im Verhältnis 1:4 geneigt, so daß einer Druckzunahme von 1 mm eine Verschiebung des Quecksilbermaniskus von 4 mm entspricht. Durch die Hähne H_1 und H_2 können beide Schenkel

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD, H. HARTLEY u. B. TOPLEY, Proc. Roy. Soc. (A) 100 (1922), 575; C. N. HINSHELWOOD u. B. TOPLEY, Journ. chem. Soc. 123 (1923), 1014; H. C. TINGEY u. C. N. HINSHELWOOD, Journ. chem. Soc. 121 (1922), 1668.

²⁾ LORIN, Bull. Soc. chim. (2) 5 (1866), 10; vgl. BEILSTEIN II, S. 10.

gleichzeitig mit der Hochvakuumpumpe (mehrstufiger Quarz-Quecksilberdiffusionspumpe unter Zwischenschaltung des Ausfriergefäßes A_1) evakuiert werden. Der geneigte Manometerschenkel ist mit kurzen Kapillarrohren und Schliff mit der Katalysatorbirne K von rund 60 mm Länge und 13 mm Durchmesser und über den Hahn H_3 mit dem Vorratsgefäß für wasserfreie Ameisensäure V verbunden.

Bei dieser Anordnung kann natürlich nur mit Anfangsdrücken des Ameisensäuredampfes gearbeitet werden, die maximal dessen Dampfdruck bei Zimmertemperatur entsprechen (etwa 25 mm). Bei höheren Drucken müßte eine andersartige Apparatur mit geheiztem Manometer benutzt werden, wie sie HINSHELWOOD und Mitarbeiter verwandten¹⁾. Nachteilig ist bei deren Anordnung, daß der Katalysator zwischen den Messungen mit Luft in Berührung kommt, was, wie hier festgestellt werden konnte, ganz beträchtliche Änderungen der Aktivität zur Folge haben kann. Außerdem erscheint die Ver-

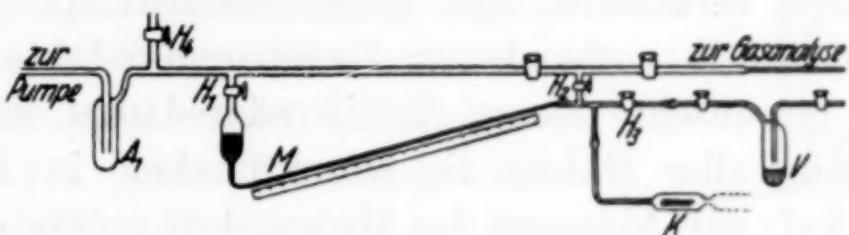


Fig. 1. Meßanordnung

wendung geheizter Quecksilbermanometer wegen des erhöhten Dampfdruckes des Quecksilbers bedenklich.

Die Beschickung des Katalysatorgefäßes geschah unter Ausschluß der Laboratoriumsluft folgendermaßen: Der im Wasserstoffstrom vorbehandelte (geglühte oder getemperte) Katalysator wurde im Kohlendioxydstrom (Eintritt bei H_4) aus dem zum Ausglühen verwandten Supremaxrohr in das punktiert gezeichnete offene Ende des Gefäßes K geschoben, dann ließ man unter stetem Durchleiten von CO_2 das Rohr im Gebläse in der angegebenen Weise zusammenfallen und schmolz schließlich ab. Anschließend wurde evakuiert, und der Katalysator kam fortan nur mit Ameisensäuredampf bzw. dessen Zersetzungprodukten in Berührung.

Zur Heizung der Katalysatoren wurden Ölthermostaten und später elektrische Öfen verwandt. Die Ölthermostaten waren mit bis zu 230° gut benutzbarem hochsiedendem Öl²⁾ gefüllt, mit mechanischer Rührung versehen, durch elektrische Innenheizung (Nichrom-

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD und Mitarbeiter, *l. c.*

²⁾ Heißdampf-Lokomotivzylinderöl der Runo A.-G. München.

band auf Glimmer) geheizt und ließen sich mittels quecksilbergefüllter Thermoregulatoren leicht auf $0,1^\circ$ konstant halten. Bei den später verwandten einfacheren selbstverfertigten elektrischen Röhrenöfen war das Nichromheizband wegen der besseren Wärmeleitung auf einem Messingrohr statt wie üblich auf einem Porzellan- oder Quarzrohr angebracht. Die Regulierung erfolgte ebenfalls durch Quecksilberthermoregulatoren mit einem Fassungsvermögen von 50 cm^3 , der Meniskus des Quecksilbers verschob sich in der Kapillare des Regulators pro 1° Temperaturdifferenz um 10 mm. Die Temperatur schwankte um $\pm 0,1^\circ$.

Messung: Vor jeder Messung wurden Katalysator und Apparatur bei der Versuchstemperatur mindestens eine Stunde lang mit der Hochvakuumpumpe evakuiert. Obwohl nie Anzeichen für eine Zersetzung der Ameisensäure im Vorratsgefäß vorlagen, wurde doch vor jedem Versuch auch das Vorratsgefäß eine halbe Minute lang mit der Pumpe verbunden, der Ameisensäuredampf spülte dann sicher alle eventuell vorhandenen Zersetzungprodukte fort. Nun ließ man die gewünschte Menge Ameisensäuredampf ein und nahm nach Schließung aller Hähne die Druckzunahme in Abhängigkeit von der Zeit auf; zur Ablesung des Manometers mußte der kapillare Schenkel des Manometers wegen des „Hängens“ des Quecksilbers leicht geklopft werden. Die abgelesenen Werte wurden graphisch dargestellt. Nach Beendigung der Messung wurde die ganze Apparatur wiederum evakuiert, eventuell nach vorherigem Hinübertreiben der Reaktionsprodukte in die Gasanalyseapparatur.

IV. Gasanalyse

Eine von Zeit zu Zeit eingeschaltete Analyse der Reaktionsprodukte sollte Aufschluß geben über den Reaktionsverlauf, der bekanntlich je nach Art des Katalysators zur Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff oder von Kohlenoxyd und Wasser führen kann¹⁾. Bei dem geringen Volumen der Reaktionsprodukte (rund 1 cm^3 bei Normalbedingungen) eignete sich nur eine Mikromethode unter Anwendung einer geschlossenen Apparatur; Gummiverbindungen und feste oder flüssige Absorptionsmittel konnten nicht verwandt werden.

Fig. 2 gibt die benutzte Anordnung wieder. Sie arbeitete folgendermaßen: In die völlig evakuierte Apparatur ließ man durch H langsam die Zersetzungprodukte einströmen, in der Gasfalle A_2

¹⁾ Vgl. P. SABATIER, l. c.

wurden die Ameisensäurereste und möglicherweise entstandenes Wasser bei -79° ausgefroren, in der Spirale A_3 wurde das gebildete Kohlendioxyd bei -183° quantitativ festgehalten. Wasserstoff und Kohlenoxyd breiteten sich durch das Steigrohr in den Pumpenkörper P der Antropoffpumpe aus, aus dem sie mit Quecksilber in die Mikrobürette B gedrückt wurden. Das Heben und Senken des Quecksilbers in P geschah durch Verbinden des Vorratsgefäßes Q mit der atmosphärischen Luft bzw. mit einer Wasserstrahlpumpe $W P$ mittels des Dreiweghahnes D . 12—15 maliges Heben des Quecksilbers genügte, um die Gase quantitativ in die Bürette hinüberzutreiben. Die Röhren R und S müssen eine Länge von mindestens 760 mm haben und sind, wie alle Verbindungsrohren, kapillar gehalten. Die Bürette faßt 1 cm^3 , sie war durch Auswagen mit Quecksilber geeicht worden. Das Niveaugefäß N ist mittels Gummischlauches an die Bürette angeschlossen unter Vorschaltung eines Luftblasenfängers L , um eine Fälschung der Messungen durch die Gasabgabe des Gummischlauches zu verhindern.

Nach Messung des Volumens des Wasserstoff-Kohlenoxydgemisches (v_1) wurde es durch Anheben von N nach Öffnen von H_5 aus der Bürette verdrängt, dann wurde das Kühlbad von A_3 entfernt und nun das Volumen des Kohlendioxyds (v_2) in der gleichen Weise gemessen. Für den Fall der Zersetzung nur in der Richtung $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ muß $v_1 = v_2$ sein; bei Zerfall in Richtung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ist $v_2 = 0$; verlaufen beide Reaktionen nebeneinander, so ist $v_1 > v_2$. Die Resultate waren auf rund 1% reproduzierbar.

V. Messungen

A. Messungen an reinen Metallen

1. Zersetzung an Kupfer. Als Katalysator diente ein Stück reinsten Kupferblechs (Merck) mit einer Oberfläche von 450 cm^2 . In vielen Serien von Vorversuchen war festgestellt worden, daß mit frisch gewalztem oder gezogenem Metall oder mit Kupfermetall mit „aufgerauhter“ Oberfläche (zu erreichen durch Oxydation und nachfolgende vorsichtige Reduktion) keine gute Konstanz der Resultate zu

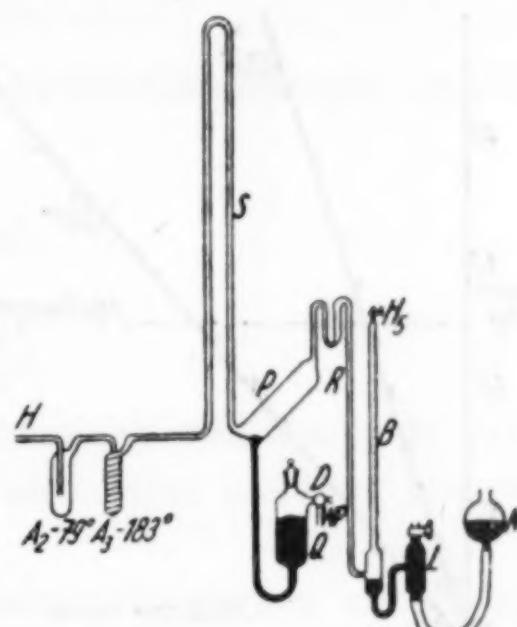


Fig. 2. Gasanalyse

erreichen war. Daher wurde der Katalysator vor den endgültigen Meßreihen mehrere Stunden im reinen Wasserstoffstrom ausgeglüht und dann nach dem Erkalten in der beschriebenen Weise unter Vermeidung von Luftzutritt eingeschmolzen und an die Apparatur angesetzt. Beim Ausglühen im Wasserstoffstrom war nach längstens einer Stunde in den abziehenden Gasen kein H_2S mehr nachzuweisen.

Durch Blindversuche war festgestellt worden, daß bei den angewandten Temperaturen von höchstens 220° keine merkliche Zersetzung des Ameisensäuredampfes durch das Glas des Katalysatorgefäßes eintrat.

Nach den ersten Versuchen waren die Zersetzungskurven reproduzierbar, einige Beispiele sind in Fig. 3 gegeben. Immerhin traten noch geringe Aktivitätsschwankungen auf,

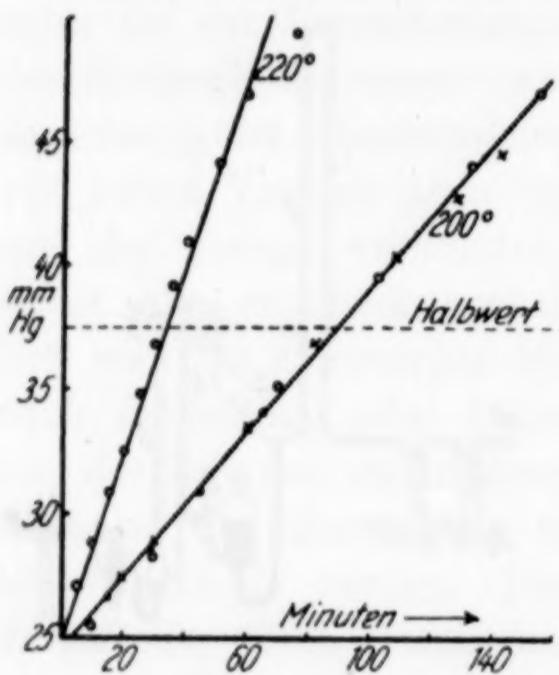


Fig. 3. Zerfall an Kupfer,
Anfangsdruck 25 mm

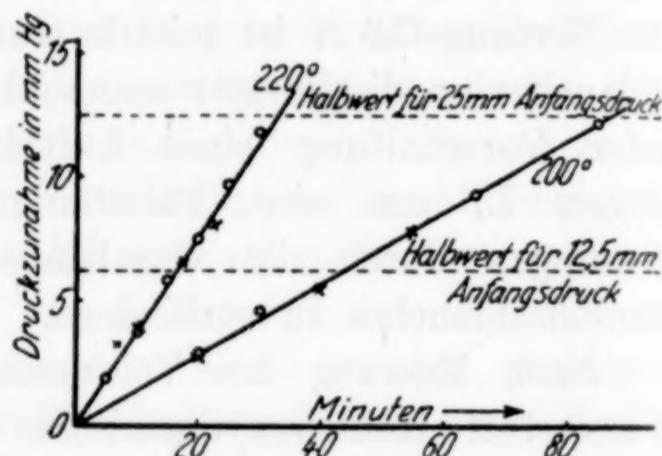


Fig. 4. Zerfall an Kupfer, Anfangsdrucke 25 mm (O) und 12,5 mm (X)

deren Einfluß auf die Berechnung des Temperaturkoeffizienten dadurch eliminiert wurde, daß von Versuch zu Versuch die Temperaturen geändert wurden und auf diese Weise viele Werte direkt aufeinanderfolgender Versuche für das Verhältnis der Zerfalls geschwindigkeiten, z. B. bei 200° und 220° , erhalten wurden, die gut übereinstimmten.

Die Reaktion verläuft nach der nullten Ordnung, wie sich aus den Kurven (Fig. 3) ergibt; die zersetzte Menge pro Zeiteinheit ist konstant, so daß gilt: $K = dx/dt$. Die Reaktionsordnung wurde weiterhin sichergestellt durch Prüfung der Druckabhängigkeit der Halbwertszeit (Fig. 4): Die Halbwertszeit ist proportional dem Ausgangsdruck, sie betrug z. B.

bei 220° 32 Minuten bei 25 mm Ausgangsdruck

16 „ bei 12,5 mm „

bei 200° 87 Minuten bei 25 mm Ausgangsdruck

44 „ bei 12,5 mm „

So läßt sich die Geschwindigkeitskonstante ohne weiteres aus der Neigung der geradlinigen Zersetzungskurven berechnen. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten und der daraus errechneten Aktivitäten werden hier und bei den folgenden Beschreibungen der Meßergebnisse nicht angeführt; sie sind in einer vergleichenden Zusammenstellung (S. 371) wiedergegeben.

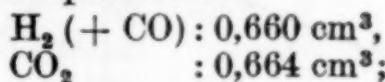
Es wurden zahlreiche Versuchsserien von mindestens je 30 Messungen ausgeführt; zu jeder neuen Serie wurde entweder frisches, wie oben vorbehandeltes Metall oder der schon benutzte, aber frisch ausgeglühte Katalysator verwandt.

Die aus diesen Serien berechnete Aktivierungsenergie ergibt sich zu

23400 cal

mit einem mittleren Fehler von ± 300 cal.

Analyse der Reaktionsprodukte:



also $\text{H}_2 = \text{CO}_2$, die Zersetzung verläuft demnach vollständig in der Richtung $\text{HCOOH} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, es wird also keine meßbare Menge CO gebildet¹⁾.

2. Zersetzung an Silber. Die Messungen wurden an einem dünnen Silberblech von 300 cm^2 Oberfläche ausgeführt; das Silber war Feinsilber des Handels mit einem garantierten Reinheitsgrad von über 99,9% Ag.

An diesem Metall wurden besonders ausgedehnte Versuchsreihen über den Einfluß thermischer und chemischer Vorbehandlung ausgeführt, um festzustellen, wie weit die Aktivierungsenergie als Stoffkonstante angesehen werden kann.

Die Reaktion gehorcht auch hier der nullten Ordnung, wie aus den Kurvenbeispielen (vgl. Fig. 5) hervorgeht.

Die Ergebnisse dieser Versuche am gleichen Silberblechkatalysator sind in Fig. 6 in der üblichen Weise ($\log k$ gegen $1/T$) dargestellt, k ist in Millimeter Druckzunahme pro 1 Minute angegeben. Die Neigung der Geraden gibt die Aktivierungsenergie an; Geraden gleicher Aktivierungsenergie verlaufen parallel. Die Werte der Ge-

¹⁾ Die Bildung höhermolekularer Reaktionsprodukte durch katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds ist also nicht wahrscheinlich. Produkte derartiger Nebenreaktionen könnten unter Umständen bei langdauernden Versuchsreihen den Katalysator verschmieren.

raden 1 wurden an Silber ohne jede Vorbehandlung gemessen: $E = 29000$ cal. Nach diesen Messungen wurde das gleiche Blech mit verdünnter KCN , HNO_3 , wiederum mit KCN gewaschen, mit reinstem Wasser und Alkohol gespült und 4 Stunden bei 800° gegläht. An diesem Katalysator wurden die Werte der Geraden 2, 3 und 4 gemessen. Es ist zu ersehen, daß eine Steigerung der Aktivität um rund eine Zehnerpotenz eingetreten war, im Verlaufe der Messungen nahm die Aktivität etwas ab (Gerade 3 und 4). Die Aktivierungsenergie dagegen blieb konstant, sie betrug 28800, 29100 und 29000 cal. Nach Reihe 4 wurde der Katalysator kräftig mit Salpetersäure abgeätzt und wiederum bei 800° 4 Stunden lang gegläht. Diese Behandlung hatte eine weitere Aktivitätssteigerung zur Folge (Gerade 5), die Aktivierungsenergie betrug 28000 cal.

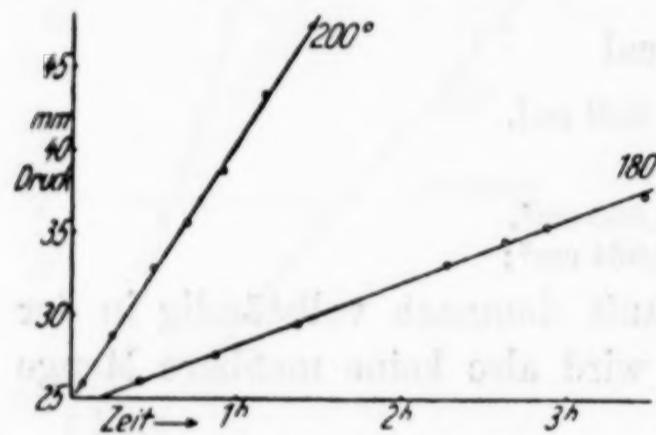


Fig. 5
Zerfall an Silber

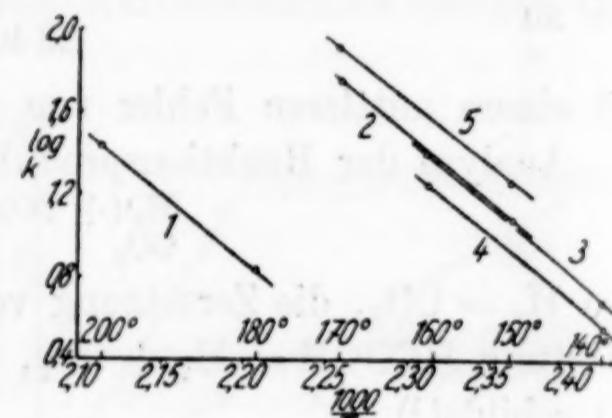


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit
des Zerfalls an Silber

Es ergibt sich, daß bei Vorliegen kompakten Metalles die Aktivierungsenergie unabhängig von der Oberflächenentwicklung ist. Doch stellte sich bei Untersuchung des Metalles immer noch ein geringer Schwefelgehalt heraus, der im Gegensatz zum Kupfer und Gold und deren Legierungen beim Glühen im Wasserstoffstrom nur äußerst langsam verschwand. Erst nach 80stündigem Ausglühen in reinem Wasserstoff war H_2S im abziehenden Gas nicht mehr nachzuweisen. Der hartnäckig bleibende Schwefelgehalt scheint eine Vergiftung des Silbers im Sinne der Erhöhung der Aktivierungsenergien zu bewirken (29000 in Reihe 1—4). Nachdem sie in Reihe 5 schon auf 28000 cal gesunken war, ergaben die bis zur Schwefelfreiheit ausgeglühten Katalysatoren Aktivierungsenergien von 26800 und 26000 cal, so daß an reinem Silber eine Aktivierungsenergie von

— 26000 cal

als wahrscheinlichster Wert angenommen wird.

Analyse der Reaktionsprodukte:

1. H_2 (+ CO) : $0,536 \text{ cm}^3$
 CO_2 : $0,540 \text{ cm}^3$
2. H_2 (+ CO) : $0,505 \text{ cm}^3$
 CO_2 : $0,503 \text{ cm}^3$.

Es wird also, wie bei der Zersetzung an Kupfer, kein Kohlenoxyd gebildet.

3. Zersetzung an Gold. 30 m reinster Feingolddraht von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (Oberfläche 95 cm^2) wurde auf ein Supremaxstäbchen gewickelt, in der beschriebenen Weise ausgeglüht und an die Apparatur angesetzt. Zwischen den Meßreihen von je rund 30 Messungen wiederholte man die Glühbehandlung, der Katalysator erwies sich als schwefelfrei.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und ihrer Temperaturabhängigkeit geschah in der gleichen Weise wie beim Kupfer. Die ersten Zerfallskurven jeder Meßreihe zeigten eine stärkere Krümmung, als es dem Reaktionsverlauf nach der nullten Ordnung entspricht, doch schwankten hier die Aktivitäten stark. Bei Fortsetzung der Versuche trat Konstanz ein, und die Kurven ließen auf eine Reaktion nullter Ordnung schließen, wie die Beispiele Fig. 7 belegen.

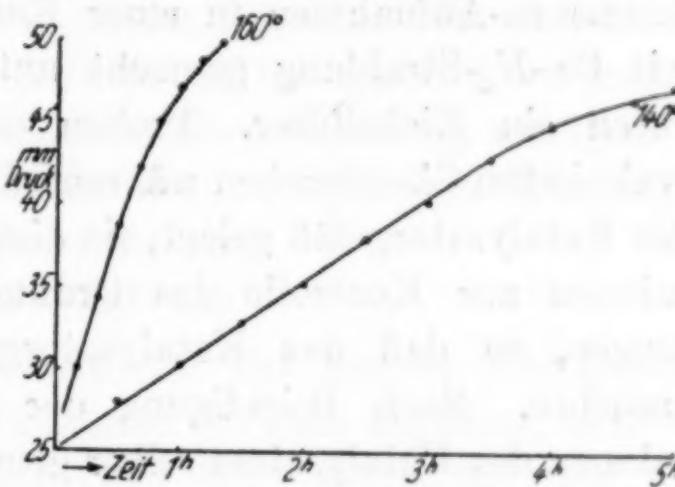


Fig. 7. Zerfall an Gold

Die Aktivierungsenergie berechnete sich aus den Meßreihen zu
 29000 cal

mit einem Fehler von $\pm 500 \text{ cal}$.

Analyse der Reaktionsprodukte:

1. H_2 (+ CO) : $0,434 \text{ cm}^3$
 CO_2 : $0,411 \text{ cm}^3$,
 da $H_2 = CO_2$ sein muß, entstehen also $0,023 \text{ cm}^3$ CO ($= 5,6\%$).
2. H_2 (+ CO) : $0,420 \text{ cm}^3$,
 CO_2 : $0,392 \text{ cm}^3$,
 es entstehen also $0,028 \text{ cm}^3$ CO ($= 7,1\%$)

Die Reaktion verläuft also zu 93—94% in der Richtung der Dehydrierung, die Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktion ist also so gering, daß sie die Aktivierungsenergie nicht beeinflussen

kann¹), doch kann vielleicht durch das Auftreten des Kohlenoxyds die mitunter beobachtete stärkere Krümmung der Kurven erklärt werden; diese Krümmung würde dann dem Typ einer Reaktion nullter Ordnung mit Hemmung durch die Reaktionsprodukte entsprechen.

B. Messungen an Kupfer-Gold-Legierungen

1. Zersetzung an Cu : Au = 3 : 1 (Cu₃Au). Als Katalysator dienten 12 m Draht von 0,25 mm Durchmesser mit einer Oberfläche von 94 cm².

Die Legierung der Zusammensetzung Cu₃Au wurde im ungeordneten wie im geordneten Zustande (vgl. S. 356) als Katalysator benutzt. Zur Erkennung des Ordnungszustandes wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser mit Cu-K_a-Strahlung gemacht unter Fernhaltung der β -Strahlung durch ein Nickelfilter. Proben des gleichen Drahtes wurden in evakuierten Gläsern während der katalytischen Messungen neben das Katalysatorgefäß gelegt, sie dienten zu röntgenographischen Aufnahmen zur Kontrolle des Ordnungszustandes während der Messungen, so daß das Katalysatorgefäß nicht geöffnet zu werden brauchte. Nach Beendigung der Messungen wurden ferner Aufnahmen des Katalysators selber gemacht, sie unterschieden sich nicht von denen der Proben.

Meßreihe 1 (Cu₃Au ungeordnet). Frischer Draht (mit Äther, KCN, verdünnter HCl und reinem Wasser gewaschen) wurde ohne thermische Vorbehandlung als Katalysator benutzt. Röntgenographische Untersuchung: Die Linien ließen sich sämtlich einem einfach kubisch-flächenzentrierten Gitter zuordnen, die Indizierung ergab das Fehlen der gemischten Indizes, es lag also keine Überstruktur vor²). Die Auswertung ergab eine Kantenlänge des kubischen Elementarkörpers von $a = 3,76 \text{ \AA}$. Die Kristallite waren so klein, daß ohne Drehen des Legierungsdrähtes scharfe, zusammenhängende Interferenzringe erhalten wurden, die Andeutungen von Ziehstruktur zeigten.

¹⁾ Wenn beide Reaktionen in größerem Ausmaße gleichzeitig verlaufen, läßt sich die Temperaturabhängigkeit durch eine zweigliedrige Formel mit zwei Aktivierungsenergien ausdrücken. Die Aktivierungsenergie der Spaltung in der Richtung CO + H₂O ist größer als die der Dehydrierung, vgl. C. N. HINSHAW, H. HARTLEY u. B. TOPLEY, Proc. Roy. Soc. (A) 100 (1922), 575.

²⁾ Von einer Wiedergabe der Röntgenaufnahmen wird hier abgesehen.

Der Zerfall des Ameisensäuredampfes verlief wiederum nach nullter Ordnung, wie sich sowohl aus der Gradlinigkeit der Kurven als auch aus der Druckabhängigkeit der Halbwertszeit ergab (z. B. 8 Minuten bei 25 mm und 4 Minuten bei 12,5 mm Ausgangsdruck).

Die Aktivierungsenergie berechnete sich zu

$$24700 \text{ cal.}$$

Eine Kontrollaufnahme nach den Messungen bewies, daß sich inzwischen am Ordnungszustande des Katalysators nichts verändert hatte.

Meßreihe 2 (Cu_3Au geordnet). Der gleiche Katalysator wurde im Vakuum abgeschmolzen und 16 Stunden bei $285-300^\circ$ getempert, um ihn in eine Legierung mit geordneter Atomverteilung zu überführen. Röntgenbefund: Die Linien ließen sich wiederum einem kubisch-flächenzentrierten Gitter zuordnen mit einer Gitterkonstante von $3,75 \text{ \AA}$, jedoch traten jetzt Reflexionen mit gemischten Indizes auf, die das Vorliegen einer geordneten Atomverteilung anzeigen.

Aus den Temperaturkoeffizienten der katalytischen Messungen errechnete sich eine Aktivierungsenergie von

$$21200 \text{ cal} \pm 400 \text{ cal.}$$

Meßreihe 3 (Cu_3Au ungeordnet). Der gleiche Katalysator wurde nun mit verdünntem Königswasser schwach angeätzt, mehrere Stunden im Wasserstoffstrom bei rund 800° ausgeglüht und abgeschreckt. Die röntgenographische Untersuchung ergab dann wiederum das Vorliegen einer ungeordneten Atomverteilung, die sich während der katalytischen Messungen nicht änderte. In Bestätigung der Ergebnisse der Meßreihe 1 wurde eine Aktivierungsenergie von gefunden.

$$24500 \text{ cal}$$

Meßreihe 4 (Cu_3Au geordnet). Durch die gleiche thermische Behandlung wie vor der Meßreihe 2 erhielt man wiederum eine geordnete Atomverteilung. Das Röntgenbild zeigte die „Überstrukturlinien“, überdies war durch die vielfachen Wärmebehandlungen eine so starke Kornvergrößerung des ursprünglich sehr feinkristallinen Drahtes eingetreten, daß bei der nicht gedrehten Debyeaufnahme die Interferenzringe in einzelne grobe Punkte aufgelöst waren.

Die Auswertung der katalytischen Messungen ergab die gleiche Aktivierungsenergie wie in Meßreihe 2, nämlich

$$21300 \text{ cal,}$$

die demnach unabhängig von der Größe der Kristallite des Katalysatormetalles ist.

An Legierungen der Zusammensetzung $\text{Cu} : \text{Au} = 3 : 1$ werden also am ungeordneten Mischkristall Aktivierungsenergien von rund 24500 cal, am Mischkristall mit geordneter Atomverteilung dagegen Aktivierungsenergien von 21300 cal gefunden.

2. Zersetzung an $\text{Cu} : \text{Au} = 1 : 1$ (CuAu). Auch hier wurden Messungen an Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung ausgeführt, der Ordnungszustand wurde röntgenographisch kontrolliert.

Meßreihe 1 (CuAu ungeordnet). 5 m Draht von 0,25 mm Durchmesser und einer Oberfläche von 40 cm^2 war im Wasserstoffstrom ausgeglüht und abgeschreckt worden. Röntgenbefund: Kubisch-flächenzentriert, Überstrukturlinien fehlen, also ungeordnete Atomverteilung. Kantenlänge des Elementarkörpers: $3,86 \text{ \AA}$. Die ersten Meßresultate ergaben eine Aktivierungsenergie von 23900 cal. Weiterhin stellte sich eine so starke Aktivitätsabnahme ein, die auch durch chemische Behandlung und Ausglühen nicht rückgängig gemacht werden konnte, daß die folgenden Reihen mit frischem Katalysator gemessen wurden.

Meßreihe 2 (CuAu teilweise geordnet). 18 m Draht, Oberfläche 150 cm^2 , Vorbehandlung wie oben. Röntgenbefund vor den Versuchen wie bei Meßreihe 1, jedoch trat bei den Messungen, die bei maximal 200° ausgeführt wurden, schon eine Ordnung der Atomverteilung ein, so daß sich die Aktivierungsenergie, die

$$24000 \text{ cal} (\pm 400 \text{ cal})$$

beträgt, nicht auf den völlig ungeordneten Katalysator bezieht.

Meßreihe 3 (CuAu geordnet). Der gleiche Draht wurde zur Erreichung der völligen Ordnung 10 Stunden bei 300° getempert. Röntgenbefund: Die Überstrukturlinien sind sehr stark, gleichzeitig hat sich die Symmetrie geändert; die Auswertung ergab eine tetragonale Elementarzelle mit den Kantenlängen $a = 3,94 \text{ \AA}$, $c = 3,64 \text{ \AA}$, $a/c = 1,083$, $c/a = 0,923$. Die Aktivierungsenergie beträgt

$$23500 \text{ cal},$$

unterscheidet sich also nicht von den Werten der Reihe 1 und 2.

Meßreihe 4 (CuAu ungeordnet). Da die ungeordnete Phase CuAu nach den Erfahrungen der Reihe 2 bei 200° sich schon merklich in die geordnete umwandelte, wurde eine Oberflächenvergrößerung und somit eine Aktivitätssteigerung durch kräftige Oxydation und anschließende Reduktion bei 800° im Wasserstoffstrom vorgenommen mit nachfolgendem Abschrecken zur Erzielung des ungeordneten Zustandes. Die Oberfläche des früher blanken Drahtes war matt ge-

worden; die Aktivität hatte sich erhöht, so daß bei maximal 180° gemessen werden konnte. Im Röntgenbild fehlten die Überstrukturlinien, die Glühbehandlungen hatten eine deutliche Kornvergrößerung bewirkt.

Die Messungen ergaben eine Aktivierungsenergie von 23500 cal.

Bei Legierungen mit der Zusammensetzung $\text{Cu} : \text{Au} = 1 : 1$ werden also am geordneten wie am ungeordneten Mischkristall Aktivierungsenergien von 23500—24000 cal gefunden, unabhängig von der Größe der Kristallite.

3. Zersetzung an $\text{Cu} : \text{Au} = 1 : 3$. 4,2 m Draht von 0,25 mm Durchmesser und einer Oberfläche von 33 cm^2 wurden nach Behandlung mit KCN als Katalysator verwandt; der Zerfall des Ameisensäuredampfes verläuft mit einer Aktivierungsenergie von 24200 cal (± 100 cal).

C. Messungen an Silber-Gold-Legierungen

Zersetzung an $\text{Ag} : \text{Au} = 2 : 1$ und $1 : 2$. Je 5 m Draht (0,1 mm Durchmesser und 16 cm^2 Oberfläche) wurden 6 Stunden im Wasserstoffstrom ausgeglüht, nach einer Stunde waren die Metalle bereits schwefelfrei.

Die Zersetzung verlief nach nullter Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von

30000 cal für $\text{Ag} : \text{Au} = 2 : 1$ (33 Atom-% Au)

und

29000 cal für $\text{Ag} : \text{Au} = 1 : 2$ (67 Atom-% Au).

VI. Besprechung der Ergebnisse

An reinen Metallen wurden folgende Aktivierungsenergien gemessen¹⁾:

Kupfer: $E = 23400$ cal (Gitterkonstante $a = 3,613 \text{ \AA}$)

Silber: $E = 26000$ cal (, , , $a = 4,078 \text{ \AA}$)
(29000)

Gold: $E = 29000$ cal (, , , $a = 4,070 \text{ \AA}$).

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD u. B. TOPLEY (l. c.), H. C. TINGEY u. C. N. HINSHELWOOD (l. c.) fanden dagegen für den Zerfall der Ameisensäure an Ag 31000 und an Au 23000 cal. Die Abweichung läßt sich vielleicht u. a. durch die Tatsache erklären, daß ihre Katalysatoren zwischen den Messungen mit Außenluft in Berührung kamen, wobei nach den hier gewonnenen Erfahrungen eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kaum zu erreichen ist. Die mitgeteilten Meßergebnisse schwankten auch entsprechend stark.

Da die Zerfallsreaktion nach nullter Ordnung verlief, kann angenommen werden, daß die Temperaturkoeffizienten des Abreagierens der am Katalysator adsorbierten Schicht gemessen wurden, daß es sich also bei den errechneten Aktivierungsenergien um „wahre“ handelt¹⁾. Die gefundenen Werte sind zwar abhängig vom Reinheitsgrad (Schwefelgehalt des Silbers, vgl. S. 364), doch unabhängig von chemischer oder thermischer Vorbehandlung, durch welche die Oberflächenentwicklung bzw. die Kristallitgröße der Metalle verändert wird. Das gilt auch für die Legierungen. So kann man wohl diese Werte als geeignet ansehen, um sie mit denen der Mischkontakte (Legierungen) zu vergleichen und daraus Schlüsse auf Veränderungen der katalytischen Leistung zu ziehen.

Ob die Konstanz der Aktivierungsenergien bei Katalysatoren jeden Dispersitätsgrades gegeben ist, sei dahingestellt; Versuche von SCHWAB und SCHULTES über den N_2O -Zerfall an CuO ²⁾ sprechen dafür, Messungen der Alkoholdehydrierung an aktiven Kupferkatalysatoren von CONSTABLE³⁾ sowie eigene orientierende Versuche an Silberpulver sprechen dagegen. FRANKENBURGER⁴⁾ wies darauf hin, daß bei starker Annäherung die aktiven Zentren sich gegenseitig beeinflussen könnten, etwa im Sinne einer gegenseitigen Kraftfeldüberlagerung, dann müßte auch die Aktivierungsenergie sich ändern. Das könnte also für hochaktive, feindisperse Kontakte zutreffen.

Ein Vergleich der Aktivierungsenergien mit den Atomabständen könnte das Vorhandensein eines gleichsinnigen Ganges nahelegen, wie er öfter beobachtet worden ist⁵⁾, doch sprechen die Ergebnisse an Kupfer-Gold-Mischkristallen (vgl. S. 372) dagegen. Es ist an sich nicht sehr wahrscheinlich, daß die katalytischen Eigenschaften in solch einfacher Abhängigkeit von derartigen geometrischen Größen stehen sollten. Beim Vergleich von Katalysatoren sollten gegenüber den geometrischen Unterschieden auch die „chemischen“ in Betracht gezogen werden, die zwar rechnerisch heute schwer zu fassen sind,

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (übersetzt von E. PIETSCH u. G. WILCKE), Leipzig 1928, S. 164; vgl. auch H. DOHSE u. H. KÄLBERER, Z. phys. Chem. (B) 5 (1929), 131.

²⁾ G. M. SCHWAB u. H. SCHULTES, Z. phys. Chem. (B) 9 (1930), 265.

³⁾ F. H. CONSTABLE, Proc. Roy. Soc. (A) 108 (1925), 355.

⁴⁾ Diskussionsbemerkung auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Wiesbaden und Mainz, 1932.

⁵⁾ Vgl. Fußnote 1 auf S. 357.

für deren Existenz aber das große empirische Material des Chemikers spricht.

Der niedrige Wert für die Aktivierungsenergie des Zerfalls der Ameisensäure an Kupfer ist in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Kupfer recht allgemein ein guter Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysator ist, es hat also im Vergleich zu Silber oder Gold eine besondere Fähigkeit, sorbierten Wasserstoff zu aktivieren oder Wasserstoff in sorbierten Molekülen zu labilisieren.

Die Mischkristallreihe Silber-Gold, für die die VEGARD'sche Regel gut gilt, zeigt ganz allgemein keine Anomalien. So ergeben auch die katalytischen Messungen an den beiden untersuchten Punkten dieses Systems keine auffälligen Besonderheiten. Die Aktivierungsenergien, wie sie in der folgenden Übersicht zusammengefaßt sind, liegen zwar nicht additiv zwischen denen der Komponenten, sondern nahe an dem für Gold gefundenen Werte, was einer geringen Abschwächung entsprechen würde, doch kann von bemerkenswerten Unterschieden der katalytischen Eigenschaften zwischen Legierungen und reinen Komponenten nicht gesprochen werden.

Katalysator	<i>E</i> (cal)	Aktivität bei 180° (1000 <i>k</i>)
1. 100 % Ag	26 000 (29 000)	4 · 10 ¹
2. 33 Atom-% Au	30 000	3 · 10 ³
3. 67 Atom-% Au	29 000	4 · 10 ²
4. 100 Atom-% Au	29 000	9 · 10 ²

Den angeführten Werten für die Aktivitäten kommt keine große Genauigkeit zu; *k* ist angegeben in Millimeter-Druckzunahme pro 100 cm² Katalysatoroberfläche pro 1 Minute bei 180°C. Die recht hohe Aktivität des Goldes wird von dem Katalysator 2 noch übertroffen, von dem Katalysator 3 nahezu erreicht.

Ein wesentlich anderes Bild ergeben die Messungen in der Kupfer/Gold-Reihe:

Katalysator (Atom-%)	<i>E</i> (cal)	Gitter- konstante (Å)	Aktivität bei 180° (1000 <i>k</i>)
1. 100 % Cu . . .	23 400	3,61	1,7 · 10 ¹
2. 25 % Au (Cu ₃ Au)	ungeordnet 24 500 geordnet 21 300	3,75	6 · 10 ³ –2,5 · 10 ³ –5,5 · 10 ² –1,5 · 10 ²
3. 50 % Au (CuAu)	ungeordnet 24 000 geordnet 24 000	3,88	1 · 10 ³ –5 · 10 ¹ –4,5 · 10 ¹ –8 · 10 ¹
4. 75 % Au . . .	24 200	3,98	3 · 10 ²
5. 100 % Au . . .	29 000	4,07	9 · 10 ²

Einen Überblick über den Gang der Aktivierungsenergien vermittelt Abb. 8; als Ordinaten sind links die Aktivierungsenergien in

abnehmender Reihenfolge gezeichnet, da ja einer Abnahme von E eine höhere katalytische Leistung entspricht. Die nicht ausgefüllten Kreise, die durch die stark ausgezogene Linie verbunden sind, entsprechen den Messungen an den ungeordneten Legierungen, die Kreuze beziehen sich auf die Phasen Cu_3Au bzw. CuAu mit regelmäßiger Atomverteilung.

Gemessen an den Aktivierungsenergien liegt zwar in der Reihe der ungeordneten Mischkristalle ein kleiner Abfall der Wirksamkeit vom Kupfer zum CuAu_3 vor, doch liegt dieser gerade an der Grenze der Versuchsfehler, so daß man ohne Zwang die Aktivierungsenergien in der Reihe $\text{Cu}-\text{Cu}_3\text{Au}-\text{CuAu}-\text{CuAu}_3$ als konstant ansehen kann.

Das würde also besagen, daß die Art der Einwirkung des Kupfers auf die sorbierte HCOOH -Molekel im wesentlichen unverändert er-

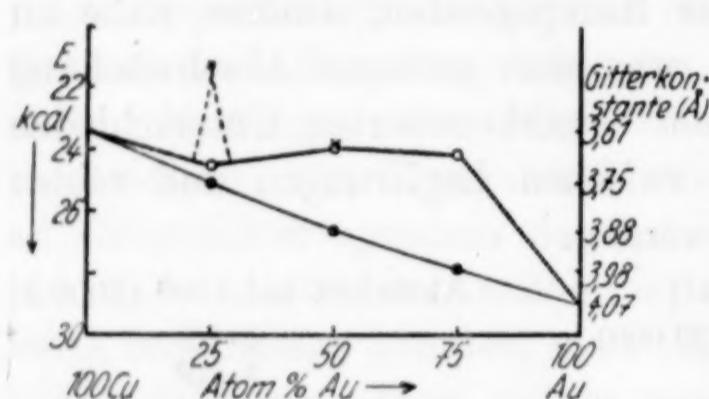


Fig. 8. Aktivierungsenergien im System Kupfer-Gold (○ ungeordnete, \times geordnete Atomverteilung)

gleich zum reinen Kupfer eine Aktivitätssteigerung ein, auch die höhere Aktivität des Goldes wird gelegentlich nicht nur erreicht, sondern beträchtlich überschritten. Einer Additivität müßte eine Verminderung der Aktivitäten bei Verdünnung entsprechen, wahrscheinlich auch verbunden mit einem, wenn auch nicht geradlinigen Ansteigen der Aktivierungsenergien vom Kupfer zum Gold.

Nach der Einteilung SCHWAB's (vgl. S. 354) würden die Ergebnisse an den ungeordneten Legierungen formal als „strukturelle Verstärkung“ anzusprechen sein, doch ist diese Anschauung an sich nur für mehrphasige Kontakte zutreffend. Es sei denn, daß man annimmt, daß bei diesen Legierungen mit ungeordneter Atomverteilung sicher vorhandene Anhäufungen von Kupferatomen die „aktiven Bezirke“ darstellen, die eingebettet sind in einer weniger wirksamen Substanz, dem Gold.

Mit aller Deutlichkeit ergibt sich, daß eine Parallelität zwischen Gitterkonstante und Aktivierungsenergie nicht beobachtet wird (vgl.

halten bleibt, selbst bei Zumindeung der dreifachen Menge Gold (in Gewichtsmengen: der 9,4fachen Menge). Eine Entfernung der Kupferatome von einander durch eingelagerte Goldatome beeinflußt die Wechselwirkung zwischen Kupfer und Substrat nicht wesentlich. Trotz der „Verdünnung“ durch Gold tritt sogar im Ver-

S. 370). Trägt man in der rechten Ordinate der Fig. 8 die den 5 Katalysatoren zugehörigen Gitterkonstanten ein, so ergeben sich unter der Annahme einer Parallelität zwischen dieser Größe und der Aktivierungsenergie Werte für die Aktivierungsenergien, wie sie durch die ausgefüllten Kreise, verbunden durch die dünn ausgezogene Linie, wiedergegeben sind. Der Unterschied des experimentell gefundenen Ganges der E -Werte und dieses berechneten Ganges zeigt deutlich das Fehlen einer solchen Parallelität.

Die geordnete Phase CuAu unterscheidet sich in katalytischer Hinsicht nicht von der ungeordneten, obwohl sogar eine Deformation des Gitters kubisch \rightarrow tetragonal beim Ordnen eintritt.

Dagegen fällt auf der große, reproduzierbare Unterschied der E -Werte des Zerfalls an Cu_3Au mit geordneter und ungeordneter Atomverteilung. Geringe Änderungen des Feinbaus wirken sich in diesem Falle also auf die katalytischen Eigenschaften aus. Die Aktivierungsenergie für das geordnete Cu_3Au liegt nicht mehr, wie sämtliche anderen Werte, zwischen denen der reinen Metalle, sondern weit außerhalb der Meßfehler tiefer; diese Legierung stellt einen neuen Katalysator dar mit anderen Eigenschaften als denen der Komponenten. Im Sinne der Systematik der Mischkatalysatoren liegt „Aktivierung“ oder „synergetische Verstärkung“ vor.

Eine Deutung für diesen Befund kann wohl zur Zeit nicht geben werden. Es ist möglich, daß die Lage der Atome im geordneten Cu_3Au für die Zerlegung der Ameisensäuremolekel besonders günstig ist in dem Sinne, daß an dieser Konfiguration eine gerichtete Sorption mit besonderer Beanspruchung der zu lösenden Bindung eintritt. Diese rein geometrische Auffassung der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat wurde für metallische Dehydrierungskatalysatoren besonders nachdrücklich von BALANDIN¹⁾ vertreten. Atomkonfiguration und Atomabstände sollen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Diese Anschauung würde die Unterschiede zwischen CuAu und Cu_3Au plausibel machen; sie würde zu prüfen sein an analogen Beispielen kubisch-flächenzentrierter Mischkristalle mit geordneter Atomverteilung, wie sie beim Cu_3Pd und Cu_3Pt bekannt sind, die überdies ganz ähnliche Atomabstände wie Cu_3Au aufweisen²⁾.

¹⁾ A. BALANDIN, Z. phys. Chem. (B) 2 (1929), 289; N. O. ZELINSKY u. A. A. BALANDIN, Z. phys. Chem. 126 (1927), 267.

²⁾ Vgl. P. P. EWALD u. C. HERMANN, Strukturbericht S. 515, 517 (Erg.-Bd. der Z. Kristallogr., Leipzig 1931).

Mit der Änderung der Atomanordnung beim Übergang ungeordnet \rightarrow geordnet ändern sich eine Reihe physikalischer Eigenschaften, von denen diejenigen besonderes Interesse beanspruchen, die auf Änderung der Zahl, Beweglichkeit oder des Bindungszustandes der Valenzelektronen¹⁾ hinweisen, nämlich die elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften. Es ist bekannt, daß sich die Leitfähigkeiten der geordneten und ungeordneten Mischphasen unterscheiden, die geordneten Phasen leiten besser, bei den Legierungen Cu_3Au und CuAu treten spitze Maxima im Leitfähigkeitskonzentrationsdiagramm auf. Die Kurve des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes hat einen ähnlichen Verlauf²⁾. Die Eigenschaften der geordneten Phasen nähern sich denen der reinen Metalle. Es wird geradezu von einer „chemischen Änderung der Bindung“ beim Übergang ungeordnet \rightarrow geordnet gesprochen.

Bemerkenswerterweise ergeben die magnetischen Messungen, daß Cu_3Au und CuAu sich unterscheiden. Der magnetische Überstruktureffekt hat bei diesen Legierungen ein entgegengesetztes Vorzeichen³⁾, so daß gefolgert wurde, daß die „chemische Bindungsänderung“ beim Cu_3Au besonderer Art ist und sich von der des CuAu unterscheidet. Der magnetische Überstruktureffekt liegt dagegen bei Cu_3Au , Cu_3Pd , CuPd und Cu_3Pt in der gleichen Richtung, so daß eine Untersuchung der Katalyse an diesen Legierungen weitere Aufschlüsse geben könnte und vielleicht Hinweise für die Deutung der Unterschiede von Cu_3Au und CuAu zu erhalten sind. — Die Verhältnisse sind im übrigen noch recht ungeklärt, die Ergebnisse der magnetischen und elektrischen Messungen weisen nur darauf hin, daß der Ordnungsvorgang verknüpft ist mit irgendeiner Änderung des Zustandes der Bindungselektronen.

So wenig nun bekannt ist über die Kräfte, die zwischen Metalloberfläche und sorbiertter Substratmolekel wirken, so ist doch wahrscheinlich, daß auch sie in einem, wenn auch noch undurchsichtigen Zusammenhang stehen zu den Bindungsverhältnissen im Metall. Es ist also nicht überraschend, daß bei Änderung dieser Bindungsverhältnisse, auf die die magnetischen und Leitfähigkeitsmessungen

¹⁾ Vgl. G. BORELIUS, Ann. Phys. 77 (1925), 109; C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, *l. c.*; E. GRÜNEISEN, Handbuch d. Physik XIII, 48; K. HÖJEN-DAHL, Phil. Mag. 48 (1924), 349; U. DEHLINGER u. L. GRAF, Z. Physik 64 (1930), 359.

²⁾ H. J. SEEMANN, Z. Physik 62 (1930), 824; 84 (1933), 557.

³⁾ H. J. SEEMANN u. E. VOGT, Ann. Phys. (5) 2 (1929), 976; E. VOGT, Ann. Phys. (5) 14 (1932), 1; E. VOGT u. H. KRUEGER, Ann. Phys. (5) 18 (1933), 763.

hinweisen, die energetischen Verhältnisse bei der Katalyse (Aktivierungsenergien) sich ändern, wie es im Falle des Cu_3Au gefunden werden konnte.

Untersuchungen an anderen Mischkristallreihen mit besonderer Berücksichtigung der Phasen mit regelmäßiger Atomanordnung sind in Angriff genommen worden, um weitere Aufschlüsse über die Auswirkung feinbaulicher Unterschiede auf die katalytischen Eigenschaften zu gewinnen.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. H. STAUDINGER danke ich herzlich für die Ermöglichung dieser Untersuchung durch Bereitstellung der Institutsmittel und Herrn Professor Dr. E. ZINTL für die Erlaubnis, die Röntgenaufnahmen in seinem Laboratorium ausführen zu können. Die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt unterstützte mich durch Überlassung von Feingold, die Firma G. Rau, Doubléfabrik, Pforzheim, durch Herstellung der Legierungen; für ihr freundliches Entgegenkommen sei den Firmen, insbesondere Herrn Dr. W. RIENÄCKER, auch hier verbindlichst gedankt.

Zusammenfassung

Als Beispiel einer Zerfallsreaktion an einfachen Mehrstoffkatalysatoren wird der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Silber-Gold- und Kupfer-Gold-Legierungen nach der statischen Methode untersucht.

In der Mischkristallreihe Silber-Gold unterscheiden sich Aktivitäten und Aktivierungsenergien nicht wesentlich von denen der Komponenten.

In der Mischkristallreihe Kupfer-Gold liegt bei ungeordneter Atomverteilung eine Verstärkung vor: Die Aktivierungsenergie des Kupfers (rund 24 kcal) bleibt auch trotz Beimischung des Goldes (29 kcal) erhalten, die Aktivitäten übersteigen die des Kupfers. In der geordneten Mischphase Cu_3Au ist die Aktivierungsenergie gegenüber der ungeordneten Legierung stark erniedrigt (21,3 gegen 24,5 kcal), die geordnete Phase ist demnach ein Katalysator höherer Wirksamkeit. Änderungen des Feinbaus beeinflussen also die katalytischen Eigenschaften.

Die Ergebnisse der Messungen werden im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften der Legierungen besprochen.

**Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität,
anorganische Abteilung.**

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1936.

Über einige durch Kaltbearbeitung hervorgerufene Eigenschaftsänderungen des Vanadinpentoxyds

Von C. KRÖGER

Mit 2 Figuren im Text

Daß bei der Kaltbearbeitung von Metallen, Recken, Ziehen, Walzen usw. erhebliche Eigenschaftsänderungen auftreten, die auf einer Veränderung der Atome in den oberen Netzebenen zurückzuführen sind, ist bekannt¹⁾; weniger dagegen, daß diese Eigenschaftsänderungen sich nicht nur auf Metalle beschränken, sondern sich auch bei nichtmetallischen Stoffen finden. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß bisher ein markantes Beispiel für den letzteren Fall noch nicht aufgefunden war; denn die auffallendste Eigenschaftsänderung durch Kaltbearbeitung nichtmetallischer Stoffe, die Farbveränderung, konnte bisher nur in zwei Fällen beobachtet und ihre wahre Natur erst in neuerer Zeit von TAMMANN und JENKEL²⁾ aufgedeckt werden. Es handelt sich dabei um die Farbänderung des gelben Bleioxyds beim Pulvern und Reiben ins Gelbbraune und um die des weißen Zinkoxyds ins Gelbliche, beim stärkeren Reiben ins Hellbraune. Viel charakteristischere und auffallendere auf Kaltbearbeitung beruhende Farbänderungen beobachtet man nun am Vanadinpentoxyd und am Kupfervanadat.

Farbe: Preßt man reines, gelbes (ockerfarbenes) Vanadinpentoxyd (Kahlbaumpräparat) in einer Pastillenpresse, so beobachtet man an den Wandungen der fertigen Pastille starke grünliche Verfärbungen. Wird dasselbe V_2O_5 in einem Porzellanmörser kräftig gerieben, so wird es an den Reibstellen grün und es gelingt, das ursprünglich gelbe V_2O_5 vollkommen in ein grünes Pulver umzuwandeln. Erhitzt man dieses auf einem Nickelspatel über einer nicht leuchtenden kleinen Bunsenflamme, so wird es dunkler, sienafarben und geht dann über grünrote und braunrote Farbtöne, schließlich beim stärkeren Erhitzen in ein leuchtendes Rot über. Nach dem

¹⁾ Vgl. G. TAMMANN, Z. Elektrochem. 35 (1929), 21.

²⁾ G. TAMMANN u. E. JENKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 245.

Abkühlen ist die Substanz rein gelb wie zuvor und kann durch nochmaliges kräftiges Verreiben wieder in das grüne Pulver verwandelt werden, das durch weitere Wärmebehandlung wieder die ursprünglich gelbe Farbe zurückgewinnt. Das ursprünglich gelbe Vanadinpentoxyd geht ebenfalls, wie bekannt, beim Erhitzen in die rote Form über. Diese reversible Umwandlung tritt bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $2^{\circ}/\text{Minute}$ zwischen 185 und 205° ein, in welchem Temperaturintervall Zwischenfarben von Ocker über Saturn- bis Zinnoberrot beobachtet werden.

Um nun zu einer genaueren Erfassung der durch die Kaltbearbeitung erfolgten Farbänderung zu gelangen, wurden die Proben mit den Farben des OSTWALD'schen Farbnormenatlases verglichen. Danach entsprechen dem gewöhnlichen Vanadinpentoxyd die Farbtöne 3 pe und 2 na, letzterer mehr den auf $\sim 500^{\circ}$ erhitzten Proben. Mit steigender Bearbeitung nahmen die Proben dann folgende Farbwerte an: 1 ng, 24 ng, 24 pi. Es tritt also nicht nur ein Dunklerwerden, eine Vermehrung des Schwarzgehaltes ein, sondern auch eine Änderung des Farbtönes von mindestens 2 Einheiten der OSTWALD'schen Farbskala.

Das erste Kriterium eines Kaltbearbeitungseffektes ist, daß er durch Wärmebehandlung wieder rückgängig gemacht werden kann. Daß das in vollem Maße hier zutrifft, zeigt die folgende Tabelle, in der die nach $1/4$ bzw. $1\frac{1}{2}$ stündiger Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur erhaltenen Farbtöne zusammengestellt sind. Das Gewicht der verwandten kaltbearbeiteten V_2O_5 -Proben betrug 5—20 mg.

Zeit $1/4$ Stunde							Zeit $1\frac{1}{2}$ Std.
t°	470	415	395	380	355	315	355
Farbe	2 na	2 pc	2 pg	2 ng	2 ng	1 pg	2 pe

Der Farbrückgang ist, gleiche Bearbeitung vorausgesetzt, abhängig von der angewandten Menge des Pulvers, der Erhitzungstemperatur und Dauer; und zwar ruft ein $1/4$ -stündiges Erhitzen auf $\sim 405^{\circ}$ etwa denselben Effekt hervor, wie das $1\frac{1}{2}$ -stündige bei 355° . Bei Erhöhung der Menge des Pulvers auf etwa den zehnfachen Betrag (144 mg) wurde bei 480° in einer halben Stunde nur ein Farbrückgang bis 2 pg erreicht (vgl. oben).

Derselbe Effekt konnte auch noch bei einer Verbindung des Vanadinpentoxyds, dem Kupfermetavanadat (CuVO_3), aufgefunden

werden. Die durch 6-stündiges Erhitzen äquivalenter Gemische von CuO und V₂O₅ auf 550° in einer Sauerstoffatmosphäre eines elektrischen Tigelfens hergestellten kristallinen CuVO₃-Proben weisen schöne blauviolette Farbtöne (12 nl, 10 pn) auf. Die Verbindung schmilzt bei 695° ± 10° unter Zersetzung (O₂-Abgabe). Schon durch schwächeres Verreiben der Substanz im Porzellanmörser geht sie in ein rötlicheres Pulver vom Farbton 8 pn über, bei etwas stärkerem Verreiben wird leicht ein Farbton von 3 pi erreicht. Erhitzt man dieses Pulver auf einem Nickelspatel, so nimmt es wieder die blauviolette Farbe an. Ein nochmaliges Verreiben ruft wieder die rotbraune Verfärbung hervor usf. Erfolgt die Erhitzung über den Schmelzpunkt hinaus, so tritt dieser Bearbeitungseffekt nicht mehr auf. Über die auch hier durchgeführten Wärmebehandlungsversuche und die dabei erreichten Farbrückgänge gibt die folgende Tabelle Aufschluß (Gewicht der Proben 15—30 mg):

Zeit 1/4 Stunde				
<i>t</i> °	585	550	525	465
Farbe	12 nl	10 pn	9 pl	6 pi

Bemerkenswert ist, daß die etwa 7—9 Einheiten betragende Farbänderung mit erheblich geringerem Kraftaufwand zu erreichen ist und erst bei höheren Temperaturen wieder rückgängig gemacht werden kann wie beim Vanadinpentoxyd (Schmelzpunkt 650°).

Dichte: Eine weitere Eigenschaft, die bei der Kaltbearbeitung von Metallen zu kleineren Werten abnimmt, ist die Dichte. Für das gelbe Vanadinpentoxyd ergibt sich nach der Pyknometermethode (Pyknometerflüssigkeit Toluol) ein Wert von 3,32₅. Durch längeres kräftiges Reiben sinkt dieser Wert unter der geschilderten Verfärbung auf 2,83 ab. Dabei ist zu beachten, daß beim Verreiben Feuchtigkeit aufgenommen wird. Der Gewichtsverlust des bearbeiteten Vanadinpentoxyds beträgt bei den Wärmebehandlungsversuchen, wobei die Farbe voll zurückgeht, 2,7%, gegenüber 0,37% beim gelben V₂O₅. Des weiteren ist der V₂O₄-Gehalt in der bearbeiteten Probe erhöht und zwar auf 3,6% gegenüber 1,8% im ursprünglichen Produkt. Die Bestimmung des V₂O₄-Gehaltes erfolgte durch Titration mit n/100-KMnO₄ in heißer, schwefelsaurer Lösung. Der Gehalt an mitabgeriebenem Porzellan war verschwindend.

Eine Dichteabnahme durch Bearbeitung liegt also auch hier vor. Zur Dichtebestimmung selbst sei noch bemerkt, daß das Pyknometer zur Entfernung der an der Substanz anhaftenden Luft evakuiert

wurde. Ein Aufkochen erwies sich als unstatthaft, da dadurch eine Veränderung des eingewogenen gelben Vanadinpentoxyds hervorgerufen wurde, die von einer Dichteabnahme begleitet war.

Daß es sich hier bestimmt um einen Kaltbearbeitungseffekt handelt, bei dem die Atome dasselbe Gitter besetzen, und nicht um einen Modifikationswechsel oder um die Bildung eines neuen Gitters durch Hydratation oder Reduktion, beweisen auch noch einige röntgenographische Aufnahmen. So ergeben sich bei den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen¹⁾ für die bearbeiteten und unbearbeiteten bzw. getemperten Proben des Vanadinpentoxyds und des Kupfermetavanadats dieselben Intensitätslinien, nur mit dem Unterschied, daß letztere bei den bearbeiteten Proben etwas verbreitert erscheinen.

Um nun den Unterschied in der Korngröße des gelben und des bearbeiteten Vanadinpentoxyds bei der Untersuchung der beiden folgenden Eigenschaften, des Adsorptions- und des Reaktionsvermögens, möglichst weitgehend auszuschalten, wurden von dem ersten nur die feinsten Anteile, die eine Seidengaze mit einem Maschenabstand von 0,06—0,075 mm passierten, verwandt.

Adsorptionsvermögen: Auch das Adsorptionsvermögen der Metalle für Farbstoffe ändert sich durch die Kaltbearbeitung²⁾. Für oxydische Stoffe scheint dieser Effekt bisher nur in einem Falle beobachtet zu sein. Nach HÜTTIG und STRIAL³⁾ ist die durchschnittlich größere Sorptionskraft kaltbearbeiteter Chromoxyde (Cr_2O_3) ebenfalls nicht nur einfach als Folge einer größeren durch die mechanische Behandlung entstandenen Oberfläche zu deuten. Dagegen zeigt die Sorptionsfähigkeit für Methanoldampf des bei 1000° getemperten Chromoxyds und der mechanisch bearbeiteten Chromoxyde keine allzu großen Unterschiede. Im folgenden ist nun die Adsorption von Gasen und zwar von SO_2 an bearbeitetem Vanadinpentoxyd (V_2O_5 B) bei 20 und 100° näher untersucht. Die Durchführung der Versuche selbst und ihre Auswertung erfolgte in der üblichen Weise und zwar wurde eine Versuchsanordnung, wie sie von B. NEUMANN und E. GOEBEL⁴⁾ unter I. beschrieben worden ist, benutzt, von denen auch schon die Adsorption von SO_2 an unbearbeitetem V_2O_5 (V_2O_5 A, Kahlbaumpräparat) bei diesen Temperaturen

¹⁾ Die Aufnahmen verdanke ich der Freundlichkeit von Prof. EBERT, Breslau.

²⁾ Vgl. dazu G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 222.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL, Z. Elektrochem. 39 (1933), 369.

⁴⁾ B. NEUMANN u. E. GOEBEL, Z. Elektrochem. 39 (1933), 353ff.

bestimmt worden ist¹⁾. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in der Fig. 1 graphisch eingezeichnet. In der Tabelle bedeutet p_a den Anfangsdruck, p_e den Enddruck, bei dem die Adsorption zum Stillstand kam. Die nächste Spalte gibt die beim Übergang von dem niederen auf den nächst höheren Druck neu adsorbierte SO_2 -Menge, da die Versuche so durchgeführt wurden, daß bei einer Temperatur die Adsorption bei steigenden Drucken bestimmt wurde, ohne zwischendurch das Präparat wieder zu entgasen. Die Adsorption selbst ist in den meisten Fällen innerhalb 24 Stunden beendet. Um das Präparat von adsorbierter Feuchtigkeit zu befreien, wurde zu Beginn jeder Versuchsreihe 3 Stunden bei $100-120^\circ$ abgepumpt, bis kein Gasdruck sich mehr einstellte. Die Einwaage an kaltbearbeitetem grünen V_2O_5 B betrug 0,3956 g, die Korngröße, unter dem Mikroskop ausgemessen, 0,003 bis 0,01 mm.

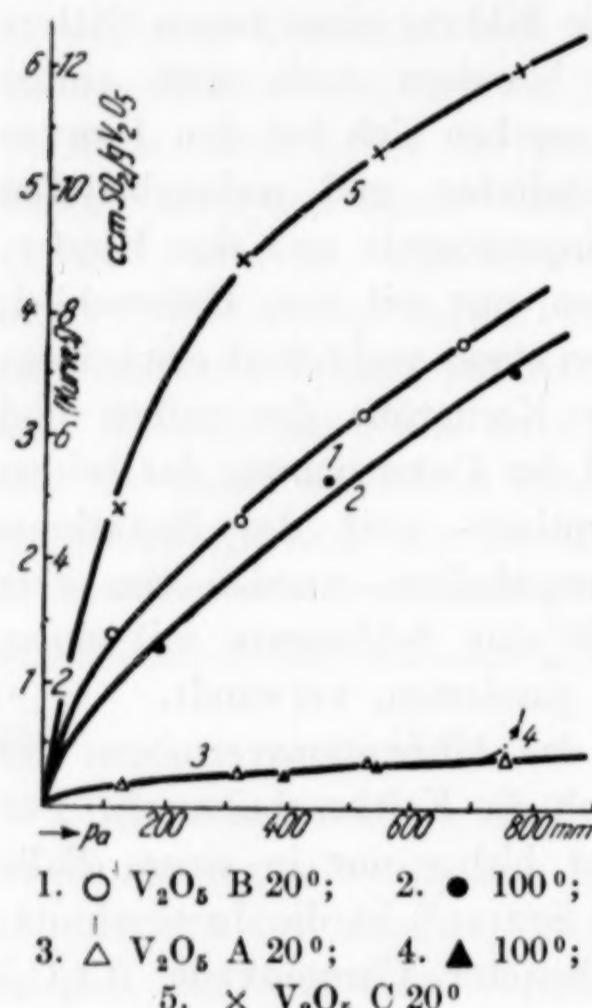


Tabelle 1

	Temp. °C	p_a mm	p_e mm	Neu ads. SO_2 , cm^3	Insgesamt ads. $\text{SO}_2/\text{g V}_2\text{O}_5$, cm^3
V_2O_5 B	21	114,3	101,4	0,553	1,40
		317,0	309,5	0,368	2,33
		512,0	506,1	0,331	3,17
		679,0	675,2	0,237	3,76
	100	188,9	175,5	0,515	1,30
		463,5	452,9	0,521	2,62
		767,0	759,2	0,353	3,51
V_2O_5 C	22	114,3	57,2	2,470	4,84
		316,3	275,1	2,037	8,84
		533,7	516,4	0,901	10,60
		765,7	757,0	0,691	11,96

Die letzte Spalte der Tabelle gibt die bei den jeweiligen Drucken insgesamt adsorbierten SO_2 -Mengen in Kubikzentimeter und zwar

¹⁾ B. NEUMANN u. E. GOEBEL, Z. Elektrochem. 40 (1934), 764.

pro Gramm V_2O_5 berechnet. Diese Werte sind in der Fig. 1 eingezeichnet, vgl. Kurve 1 und 2. Wie man aus diesen Kurven ersieht, ist der Sättigungswert für die Adsorption bei 1 Atm. noch nicht erreicht. Ferner verläuft die Isotherme für 100° noch deutlich unterhalb der für 20° , ein Zeichen dafür, daß eine merkliche chemische Reaktion des bearbeiteten V_2O_5 bei dieser Temperatur noch nicht vorliegen kann. Demgegenüber zeigt das unbearbeitete V_2O_5 A ein ganz anderes Verhalten. Die von NEUMANN und GOEBEL an einem Präparat der Teilchengröße 0,005—0,02 mm bei 20 und 100° insgesamt pro Gramm V_2O_5 beobachteten SO_2 -Adsorptionen geben die Tabelle 2 und die weißen und schwarzen Dreiecke der Fig. 1, Kurve 3 wieder.

Tabelle 2

V_2O_5 A	20°	p_a mm	130,6	317,9	538,9	757,6
		insgesamt ads. $SO_2/g V_2O_5$; cm^3	0,16	0,26	0,34	0,40
	100°	p_a mm	396,9	546,0	768,9	
		insgesamt ads. $SO_2/g V_2O_5$; cm^3	0,25	0,33	0,62	

Die adsorbierten Mengen sind also etwa um das 10fache geringer. Bei 20° wird der Sättigungswert mit $0,4\text{ cm}^3/g V_2O_5$ erreicht. Die bei 100° adsorbierten SO_2 -Mengen sind bei niederen Drucken von etwa derselben Größe wie bei 20° . Bei 1 Atm. ist dagegen die SO_2 -Adsorption bei 100° innerhalb 72 Stunden mit $0,62\text{ cm}^3/g V_2O_5$ noch nicht zum Stillstand gekommen, möglicherweise bedingt durch eine beginnende Reaktion zwischen V_2O_5 und SO_2 .

Zum Vergleich ist nun noch die SO_2 -Adsorption an einem ganz anders behandelten V_2O_5 -Präparat gemessen. Schüttelt man das gelbe Kahlbaumpräparat mit Wasser aus, so bekommt man neben einer kolloidalen gelbgefärbten Lösung eine sich mehr oder weniger schnell absetzende Suspension. Kocht man nach 24 stündigem Absitzen diese feine Suspension längere Zeit, so scheiden sich aus ihr grüne Flocken eines hydratisierten Vanadinpentoxides ab. Nach 4-tägigem Entwässern im P_2O_5 -Vakuumexsikkator enthielt die Substanz noch etwa 14% H_2O , nach mehreren Wochen war unter starkem Schrumpfen jedoch eine fast vollständige Entwässerung erreicht. Das Reduktionsvermögen dieses Präparates (V_2O_5 C) gegenüber $KMnO_4$ -Lösung war stark erhöht, und zwar ergab sich bei 2 Proben ein Permanganatverbrauch, dem ein Gehalt von 10,5 bzw. 12,8% V_2O_4 entspricht. Unter dem Mikroskop erwies sich die Teilchengröße

von etwa gleicher Größenordnung wie die des ursprünglichen gelben V_2O_5 (0,005—0,02 mm). Die pyknometrisch mit Toluol bestimmte Dichte betrug 2,62. Trocknet man jedoch das mit Toluol benetzte, abfiltrierte Präparat bei 180° im Trockenschrank und wiederholt die Dichtebestimmung, so findet man ansteigende Werte, da diese Behandlung eine Veränderung des Präparates bewirkt. Die Adsorptionsmessung wurde mit einer Einwaage von 0,5099 g durchgeführt, die Entgasung erfolgte durch 2-stündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur. Die bei 20° an diesem Präparat beobachteten SO_2 -Adsorptionen sind ebenfalls in der Tabelle 1 aufgeführt und als Kurve 5 in der Fig. 1 eingezeichnet.

Das Adsorptionsvermögen dieses Präparates für SO_2 ist demnach erheblich und übertrifft das der beiden anderen bei weitem, obgleich die Teilchengröße dieselbe ist. Daraus ist zu folgern, daß die vermehrte Adsorption auch bei dem kaltbearbeiteten Vanadinpentoxyd weitgehend mitbestimmt ist durch den veränderten Charakter der in den oberen Netzebenen gelegenen Atome.

Reaktionsvermögen: Die Metalle in hartem Zustand sind reaktionsfähiger als im weichen, ebenfalls besitzt das durch Reiben hergestellte gelbbraune Bleioxyd ein gesteigertes Reaktionsvermögen gegenüber Sauerstoff. Im folgenden ist nun das Reaktionsvermögen der drei Vanadinpentoxydpräparate mit Kohlenoxyd genauer bestimmt worden. Da von dem kaltbearbeiteten V_2O_5 B nur geringere Mengen zur Verfügung standen, mußten diese Versuche mit geringen Substanzmengen durchgeführt werden. Etwa $\frac{1}{4}$ g Substanz befand sich zwischen 2 Glaswollstopfen in einem Glasrohr von 3,5 mm lichter Weite, so daß eine Schichtlänge von etwa 40 mm vorlag, in einem elektrischen Ofen. Zur Temperaturmessung diente ein mit Stickstoff gefülltes Hg-Thermometer. Ein abgemessenes Volumen über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Kohlenoxyds, wurde mit bestimmter Geschwindigkeit durch die Substanz geführt. Anschließend passierte es eine eingestellte, mit Phenolphthalein rot gefärbte Bariumhydroxydlösung zur Absorption des gebildeten Kohlendioxyds. Das restliche Kohlenoxyd wurde in einem Eudiometer aufgefangen, zur gleichzeitigen Kontrolle der bis zur Entfärbung der Bariumhydroxydlösung als Carbonat ausgeschiedenen CO_2 -Menge. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug etwa 1 cm^3 /Minute, bei den 345° -Versuchen $\frac{1}{2} cm^3$ /Minute. Vorgelegt wurden im allgemeinen 10 cm^3 einer $\frac{1}{100}$ - oder $\frac{1}{25}$ n-Bariumhydroxydlösung und die Zeit bis zu ihrer Entfärbung bestimmt. Die sich

daraus pro Minute errechnende CO_2 -Menge in Milligramm, umgerechnet auf 1 g V_2O_5 , ist in der folgenden Tabelle und der Fig. 2 als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit α angegeben. Die Reduktionsversuche wurden mit der eingewogenen Substanzmenge fortlaufend durchgeführt, um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom V_2O_4 -Gehalt festlegen zu können.

Die bei $346^\circ \pm 1^\circ$ an dem bearbeiteten Vanadinpentoxyd B sowie dem V_2O_5 C erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind die folgenden:

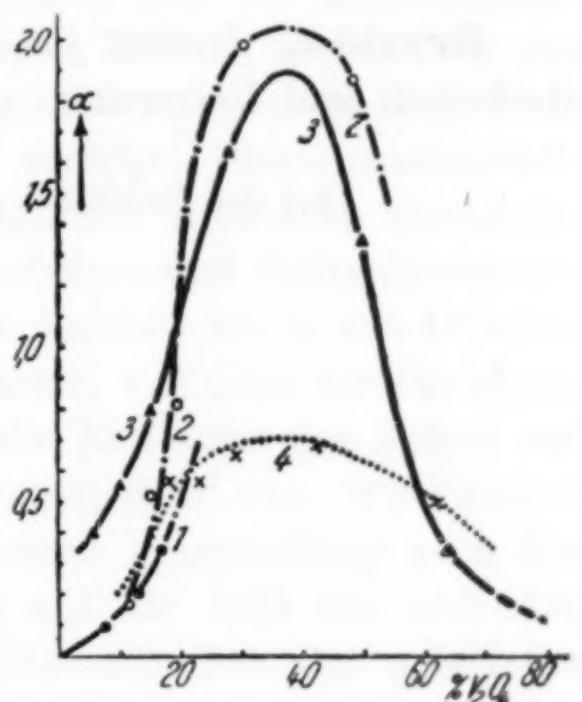
	V_2O_5 B			V_2O_5 C		
Mittlerer V_2O_4 -Gehalt %	5,40	9,9	13,6	13,7	17,9	23,3
α	0,16	0,17	0,19	0,09	0,11	0,13

Demgegenüber weist das gewöhnliche gelbe V_2O_5 A bei 354° und einem mittleren V_2O_4 -Gehalt von 5,3% nur einen α -Wert von 0,07 auf.

Diese Zahlen zeigen schon ein gesteigertes Reaktionsvermögen des bearbeiteten Vanadinpentoxys. Da jedoch bei 345° die Reduktionsgeschwindigkeit noch sehr gering ist, wurden die Versuche auch noch für 420 und 480° durchgeführt. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Fig. 2 in Abhängigkeit vom V_2O_4 -Gehalt, der für jede Bestimmung aus dem Anfangs- und Endwert gemittelt wurde, aufgetragen.

Eine solche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des sich neu bildenden festen Reaktionsproduktes, wie sie die Fig. 2 zeigt, findet man stets dort, wo der Reaktionsprozeß an der Phasengrenze fest/fest, hier $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_4$, verläuft, deren Größe ja mit fortschreitendem Umsatz zuerst ansteigt, dann durch ein Maximum geht und zum Schluß wieder abnimmt.

Die Kurven 1 und 2 der Fig. 2 geben die Reaktionsgeschwindigkeiten des V_2O_5 A bei 420 und 480° , die Kurve 3, die des V_2O_5 B für 420° und die Kurve 4, die des V_2O_5 C ebenfalls für 420° . Demnach weist also das kaltbearbeitete V_2O_5 B bei 420° anfangs etwa das vierfache Reaktionsvermögen auf wie das V_2O_5 A, mit steigendem



1. ● V_2O_5 A 420° ; 2. ○ 480° ;
3. ▲ V_2O_5 B 420° ; 4. × V_2O_5 C 420°

Fig. 2

V_2O_4 -Gehalt und dementsprechend längerer Verweilzeit wird jedoch dieser Unterschied geringer, bedingt durch die bei diesen Temperaturen einsetzende Erholung des kaltbearbeiteten Präparates. Immerhin erreicht hier das kaltbearbeitete V_2O_5 B bei höheren V_2O_4 -Gehalten fast noch die Reaktionsgeschwindigkeit des V_2O_5 A bei 480°. Das dritte V_2O_5 -Präparat, V_2O_5 C, weist anfangs ebenfalls dieselben Reaktionsgeschwindigkeiten wie V_2O_5 A auf.

Damit dürfte auch für das Reaktionsvermögen ebenso wie für das Adsorptionsvermögen des Vanadinpentoxides gezeigt sein, daß bei etwa entsprechenden Korngrößen eine Steigerung dieser Eigenschaften durch die mechanische Bearbeitung, die eine Veränderung der Atome der oberen Netzebenen bewirkt, erreicht wird.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1936.

Beiträge zum Studium der Ammoniakate einfacher Salze

(Tensimetrische Untersuchungen)

3. Ammoniakate der Cadmiumsalze

Von G. SPACU und P. VOICHESCU

Mit 11 Figuren im Text

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Ammoniakate einiger organischer Salze haben wir dieses Mal die Einwirkung des Ammoniaks auf die Cadmiumsalze folgender Anionen in dem Temperaturbereich von -79° bis $+140^{\circ}$ verfolgt: Rhodanwasserstoffsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Essigsäure, Glykokoll, Bernsteinäure, Weinsäure, Benzoësäure, Anthranilsäure und Sulfosalicylsäure. Wir haben also Cadmiumsalze derselben Anionen wie in den früheren Fällen der Kupfer-¹⁾ und Zinksalze²⁾ benutzt, weil eines der Probleme, die wir verfolgten, die Untersuchung des Einflusses des Anions auf die Natur und die Beständigkeit der Ammoniakate war. Wir konnten jedoch auch dieses Mal neben dieser einen Fragestellung auch den Einfluß, den das zentrale Metallatom auf die Zahl der addierten NH_3 -Moleküle, sowie auch auf die Eigenschaften der gebildeten Ammoniakate ausübt, verfolgen. Die Arbeitsweise war die gleiche, wie die in unseren früheren Untersuchungen. Die Tensionen der Cd-Ammoniakate und deren Isothermen wurden annähernd bei denselben Temperaturen bestimmt wie auch im Falle der Kupfer- bzw. der Zinksalzammoniakate. Die von uns untersuchten Cadmiumsalze sind alle weiß, so daß keine Farbenänderung unter dem Einfluß des Ammoniaks eintritt; es ändert sich nur das Volumen der angewandten Salze. Nach jedem thermischen Abbau haben wir das letzte Ammoniakat gewogen, um damit den Gang der Ausführung nachzuprüfen.

Die Teilbildungswärmen (Q -Cal.) der verschiedenen Ammoniakate wurden wieder mit Hilfe der NERNST'schen Näherungsformel berechnet:

$$Q = 4,57 T (1,75 \log T - \log p + 3,3),$$

¹⁾ G. SPACU u. P. VOICHESCU, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 273.

²⁾ G. SPACU u. P. VOICHESCU, Z. anorg. u. allg. Chem. **227** (1936), 129.

wobei die Dissoziationsketten der betreffenden Ammoniakate bei genau bestimmten Temperaturen benutzt wurden. Aus diesen wurden dann die Gesamtbildungswärmen (Q' -Cal.) berechnet. Einige errechnete Werte wurden dann auch diesmal mit den von uns auf kalorimetrischem Wege gefundenen Werten verglichen. Die Methode dieser Bestimmungen ist am Ende dieser Ausführung beschrieben.

1. Wasserfreies Cadmiumrhodanid: $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ wurde von uns durch Vermengen der berechneten Menge von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ und KSCN , welche beide vorher in Alkohol gelöst wurden, bereitet. Das gebildete Kaliumnitrat scheidet sich wegen seiner Unlöslichkeit ab und kann filtriert werden. Die so erhaltene Lösung wird dann eingeeengt und das sich ausscheidende $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 49,04% Ber.: Cd 49,18%
,, 49,05%

Eine gewogene Menge dieses Salzes wurde der Einwirkung von 10 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Nach halbstündigem Stehen zeigt die erste, bei $-77,3^\circ$ bestimmte Isotherme die Bildung eines Oktammoniakates an, das aber schon bei dieser Temperatur unbeständig ist und daher in ein Hexammoniakat übergeht. Dieses zerstetzt sich erst bei $-22,5^\circ$, um in ein Pentammoniakat überzugehen, das bis zur Zimmertemperatur beständig ist. Die bei $+34,8^\circ$ bestimmte Isotherme zeigt noch die Bildung eines Tetrammoniakates an, das dann bei $+78^\circ$ durch Zersetzung in ein Diammoniakat als Endphase übergeht.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{SCN})_2/\text{NH}_3$ sind:

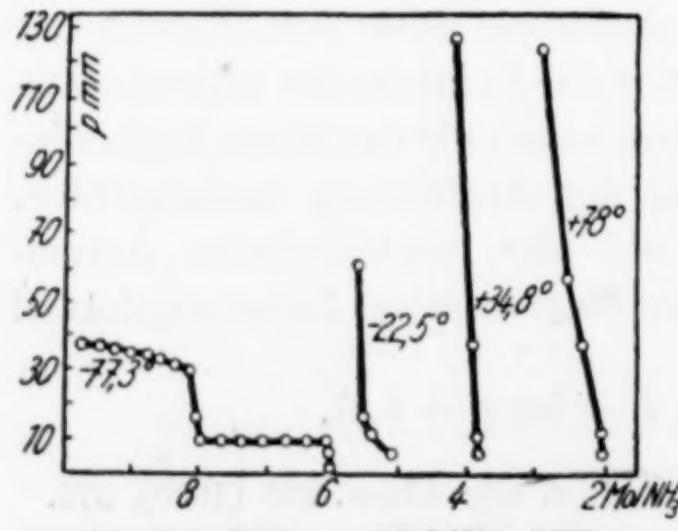


Fig. 1. System $\text{Cd}(\text{SCN})_2/\text{NH}_3$

$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 8\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
$-77,3$	8,9	7,98	8,42	12,00

$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
$-54,5$	8,9	6,01	9,31	13,18
-39	41	5,78	9,36	13,19
$-22,5$	60,4	5,65	—	—

$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 0,2	32	4,90	11,15	13,94
+ 16,5	73,3	4,62	11,36	13,98
+ 34,8	127,6	4,22	-	-

 $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 56	33	3,63	13,63	14,63
+ 78	124	2,98	13,70	14,66

 $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 97	26,9	1,82	15,63	15,63

2. Cadmiumformiat:

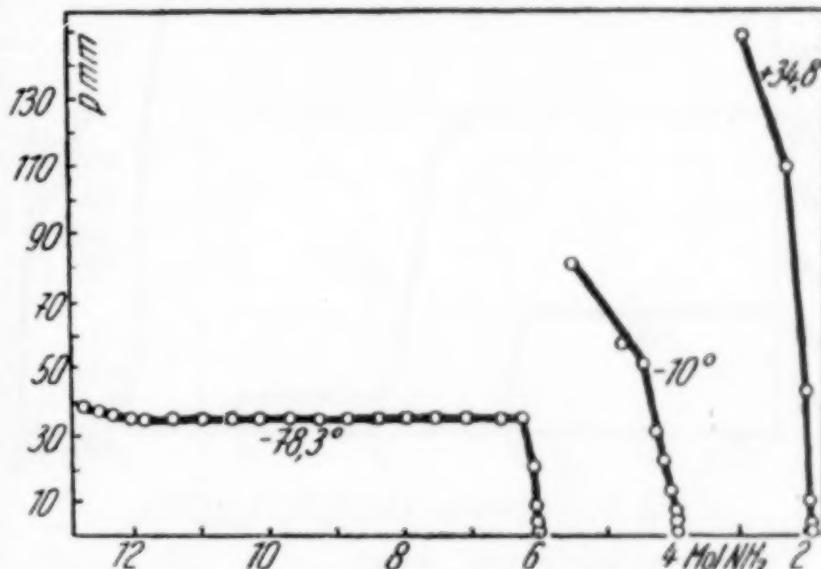
$\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ erhält man in wasserfreiem Zustande durch vollständige Entwässerung von $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ im Vakuum bei 130° .

Analyse:

Gef.: Cd 55,77% Ber.: Cd 55,53%
,, 55,71%

Eine bestimmte Menge dieses Salzes wird einem Überschuß von 13 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Bei $-78,3^\circ$ zeigt die betreffende Isotherme die Existenz eines beständigen Hexammoniakates an. Bei -10° zersetzt sich dieses, um ein Tetrammoniakat zu bilden, das dann bei $+34,8^\circ$ in ein Diammoniakat übergeht. Das Diammoniakat ist bis zu $+97^\circ$ beständig und verliert erst bei dieser Temperatur seinen ganzen Ammoniakgehalt.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 / \text{NH}_3$ sind:

Fig. 2. System $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 / \text{NH}_3$ $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 6\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 55	2,9	5,99	-	-
- 40,5	5,8	5,97	10,16	12,24
- 10	81	5,50	10,23	12,26

 $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 0,2	5,1	3,93	-	-
+ 16	43	3,70	11,56	13,23
+ 34,8	148	2,99	11,77	13,33

 $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 56	3,4	1,93	-	-
+ 78	19,8	1,83	14,98	14,98
+ 97	83	1,43	14,81	14,81

3. Cadmiumacetat $\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2$ wurde wasserfrei durch Wasserentziehung im Vakuum bei $130-140^\circ$ aus dem wasserhaltigen Salz $\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellt.

Analyse: Gef.: Cd 48,70% Ber.: Cd 48,78%
" 48,72%

Eine gewogene Menge von diesem Cadmiumacetat wurde der Einwirkung von 12 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Die Reaktion tritt nach kurzer Zeit ein und die Substanz vergrößert ihr Volumen auf das 4-5fache. Die bei -79° bestimmte Isotherme zeigt die Bildung eines Oktammoniakates an, das bis zu -30° beständig ist. Die bei $-20,2^\circ$ festgelegte Isotherme zeigt dann zunächst die Bildung eines Hexammoniakates an, das aber gleich Zersetzung erleidet und bei einer Tension von 10 mm in ein Tetr ammoniakat übergeht. Bei $-0,2^\circ$ tritt weiterer Abbau ein, und es bildet sich ein sehr beständiges Diammoniakat, das erst bei $+120^\circ$

wieder Ammoniak abgibt und als Endphase in ein Monammoniakat übergeht, das auch bei höheren Temperaturen und bis zur Zersetzung des Salzes selbst beständig ist.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2/\text{NH}_3$ sind:

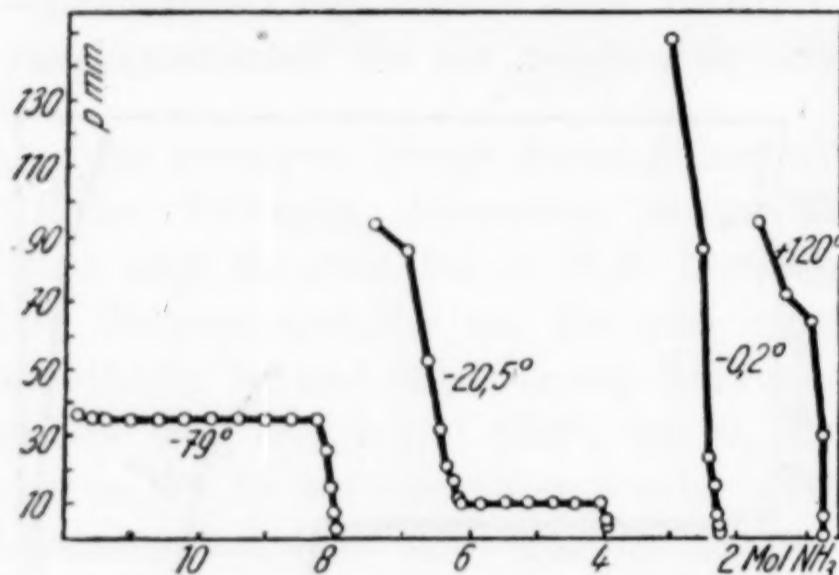


Fig. 3. System $\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2/\text{NH}_3$

$\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 \cdot 8\text{NH}_3$					$\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 \cdot 4\text{NH}_3$				
t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal	t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
-66	3,9	7,95	—	—	-0,2	148	3,07	10,80	13,58
-50,5	8,1	7,92	9,54	11,52					
-44	12,7	7,90	9,63	11,62	$\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$				
-32	21	7,85	—	—					
-20,5	92,6	7,42	—	—	$\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 \cdot 6\text{NH}_3$				
$\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 \cdot 6\text{NH}_3$									
t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal	t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
-20,5	10	6,11	10,83	12,16	+17	3,8	2,28	—	—
					+34,8	5,6	2,27	13,77	16,37
					+78	12,7	2,23	—	—
					+97	44	2,04	—	—
					+120	93,7	1,75	—	—
$\text{Cd}(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_2 \cdot 1\text{NH}_3$									
t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal					
+140	5,1	0,72	18,97	18,97					

4. Das wasserfreie Cadmiumglykolat: $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ wurde durch Neutralisierung der Glykolsäure mit CdCO_3 in der Wärme dargestellt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und scheidet beim Erkalten eine kristalline Substanz ab, die bei $100-120^\circ$ im Vakuum alles Wasser verliert.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 42,95% Ber.: Cd 42,83%
„ 42,76% „

Eine gewogene Menge des wasserfreien Salzes wird mit einem Überschuß von 10 Molen flüssigem Ammoniak behandelt. Die erste bei $-79,5^\circ$ festgelegte Isotherme zeigt zunächst die Bildung eines unbeständigen Tetrammoniakates an, das aber schon bei derselben Temperatur bei einer Tension von 20,1 mm weiter Ammoniak abgibt und in ein Triammoniakat übergeht, das bis zu 0° beständig ist. Bei Zimmertemperatur ($+16,7^\circ$) zersetzt sich auch das Triammoniakat und geht in ein Monammoniakat über, das bei $+97^\circ$ seinen ganzen Ammoniakgehalt abgibt.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)/\text{NH}_3$ sind:

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

t°	$p \text{ mm}$	Mol NH_3	$Q \text{ Cal}$	$Q' \text{ Cal}$
-79,5	20,1	3,99	7,85	11,51

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_3$

t°	$p \text{ mm}$	Mol NH_3	$Q \text{ Cal}$	$Q' \text{ Cal}$
-57,5	5,1	2,87	—	—
-37,8	8,9	2,84	—	—
-21,3	10,9	2,82	—	—
-0,1	23,2	2,73	11,32	12,72
+16,7	192,3	1,36	—	—

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 1\text{NH}_3$

t°	$p \text{ mm}$	Mol NH_3	$Q \text{ Cal}$	$Q' \text{ Cal}$
+34,8	0,6	0,97	—	—
+78	8,9	0,92	15,54	15,54
+97	85	0,35	—	—



Fig. 4
System $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2/\text{NH}_3$

5. Wasserfreies Cadmiumglykokollat: $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$ erhält man durch Wasserentziehung bei $100-130^\circ$ im Vakuum aus dem nach V. DESSAIGNES¹⁾ durch Lösen von frisch bereitetem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in warmer Glykokollösung hergestellten Monohydrat. Durch

¹⁾ V. DESSAIGNES, Lieb. Ann. 82 (1852), 236.

Einengen und Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet sich dieses Monohydrat in Form von glänzenden, seidigen Blättchen ab.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 43,03% Ber.: Cd 43,21%
„ 43,19%

Eine gewogene Menge von wasserfreiem Cadmiumglykokollat wurde der Einwirkung von 10 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Nach kurzem Stehen zeigt die bei $-77,7^\circ$ bestimmte Isotherme die Bildung eines bis zu -30° beständigen Pentammoniakates an, das sich bei $-23,2^\circ$ zersetzt, um in ein Tetrammoniakat überzugehen. Dieses zersetzt sich erst bei $+18,5^\circ$. Die entsprechende Isotherme zeigt zuerst die Bildung eines bei dieser Temperatur unbeständigen Diammoniakates an, und dann als Endphase ein Monammoniakat, das den gesamten Ammoniak schon bei $+78^\circ$ verliert.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2/\text{NH}_3$ sind:

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 5\text{NH}_3$					$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 4\text{NH}_3$				
t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal.	Q' Cal	t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 63,2	3,9	5,06	—	—	- 11,6	6	3,96	11,50	12,27
- 52,1	6,9	5,04	9,53	11,72	- 0,1	24,6	3,83	—	—
- 23,2	80,6	4,50	9,67	11,75	+ 18,5	76	3,45	11,50	12,27

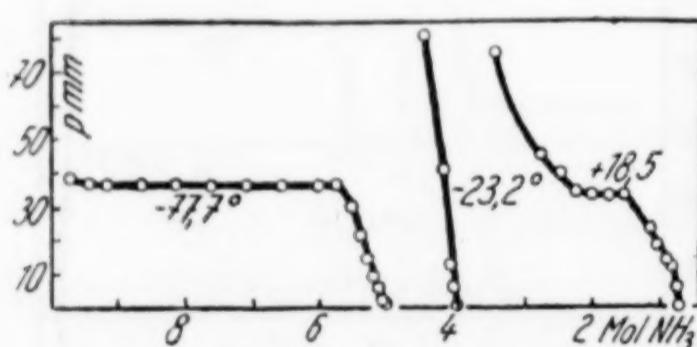


Fig. 5
System $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2/\text{NH}_3$

$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 2\text{NH}_3$				
t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal.	Q' Cal
+ 18,5	34	2,00	11,94	13,05
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 1\text{NH}_3$				
t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal.	Q' Cal
+ 34,8	19,8	0,57	—	—
+ 78	63	0,25	14,17	14,17

6. Bernsteinsaures Cadmium: $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ wird wasserfrei hergestellt, indem man frisch bereitetes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in einem kleinen Überschuß von Bernsteinsäurelösung in der Wärme auflöst. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus, der kein Kristallwasser enthält und bei $100-120^\circ$ unzersetzt getrocknet werden kann.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 49,00% Ber.: Cd 49,21%
„ 49,24%

Eine genau bestimmte Menge dieses Salzes wird der Einwirkung von 10 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Man beobachtet dabei eine sehr kleine Volumenvergrößerung. Die bei -77° bestimmte Isotherme deutet die Existenz eines Tetrammoniakates an, das bei -20° in ein Triammoniakat übergeht. Bei weiterem Abbau erhalten wir bei $+17,2^{\circ}$ auch ein Monammoniakat, das aber schon bei $+56^{\circ}$ merkliche Mengen von Ammoniak abzugeben beginnt und bei 120° sich vollständig zersetzt.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4/\text{NH}_3$ sind:

$\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
$-67,3$	12,7	4,05	8,58	11,81
-49	27,9	3,95	9,06	11,93
-20	121,1	3,34	—	—

$\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal.	Q' Cal
$-$	0,1	18,2	2,90	11,45
$+17,2$	84,1	2,49	11,36	12,85

$\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 1\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal.	Q' Cal
$+34,8$	21	0,94	—	—
$+56$	40	0,82	—	—
$+78$	52,3	0,74	—	—
$+120$	79,5	0,57	15,84	15,84

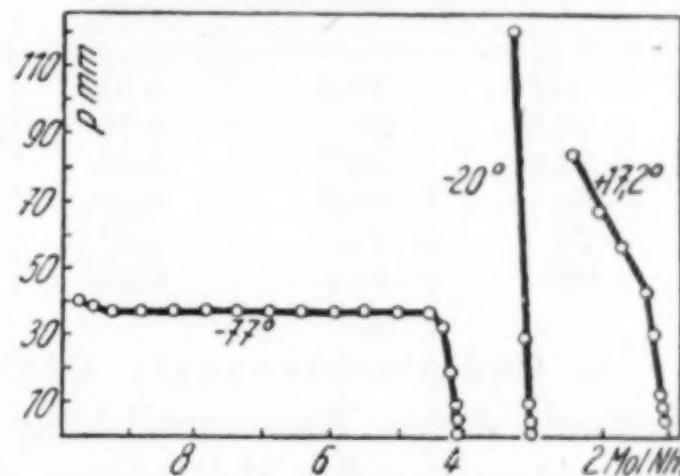


Fig. 6. System $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4/\text{NH}_3$

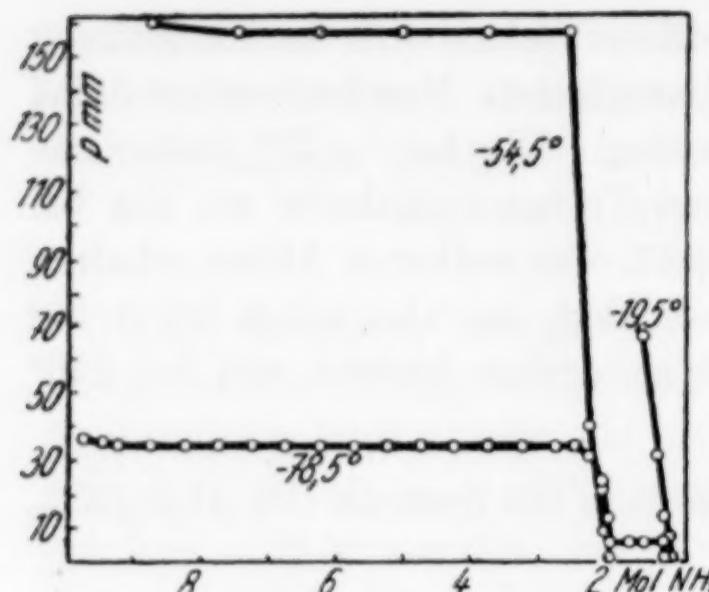
7. Cadmiumtartrat

$\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ haben wir in wasserfreiem Zustande durch Auflösen von frisch bereitetem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in einer heißen wäßrigen Weinsäurelösung erhalten. Das so erhaltene Salz wird bei $100-120^{\circ}$ getrocknet.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 42,96% Ber.: Cd 43,15%
,, 43,15%

Eine gewogene Menge dieses wasserfreien Salzes wurde mit einem Überschuß von 10 Molen flüssigem Ammoniak behandelt. Die bei $-78,5^{\circ}$ bestimmte Isotherme zeigt die Bildung eines Diammoniakates an, das bei $-19,5^{\circ}$, wie die entsprechende Isotherme zeigt, zu einem Monammoniakat abgebaut wird, das bei Temperaturen unter $+56^{\circ}$ beständig ist. Bei Temperaturen über $+56^{\circ}$ verliert das Monammoniakat seinen ganzen Ammoniakgehalt. Ein anderer Abbau, der bei $-54,5^{\circ}$ ausgeführt wurde, führte wieder zu denselben Ergebnissen.

Fig. 7. System $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{NH}_3$

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{NH}_3$ sind:

$\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 62	5,5	1,91	—	—
- 43	15	1,84	9,60	10,70
- 19,5	66,8	1,45	9,92	10,86

$\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal	Q' Cal kalorimetrisch bestimmt
- 0,1	13,2	0,91	—	—	—
+ 16,5	34	0,76	11,81	11,81	11,91
+ 34,8	55,7	0,60	—	—	—
+ 56	68,2	0,50	—	—	—
+ 78	78,1	0,43	—	—	—
+ 120	91,4	0,32	—	—	—

8. Cadmiumbenzoat: $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ wurde in wasserfreiem Zustande durch Wasserentziehung bei $150-160^\circ$ im Vakuum aus dem entsprechenden Monohydrat erhalten, welches man durch den doppelten Umsatz von Natriumbenzoat mit Cadmiumsulfat (das mit $8/3$ Molekülen Kristallwasser kristallisiert) bereitet. Durch Einengen und Abkühlen der Lösung setzen sich die Kristalle von $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ ab.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 31,67% Ber.: Cd 31,71%
„ 31,63% „

Eine gewogene Menge des wasserfreien Salzes wurde der Einwirkung von 12 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Das Volumen vergrößert sich um das 4-5fache. Die bei $-78,5^\circ$ bestimmte Isotherme zeigt die Bildung eines verhältnismäßig beständigen Oktammoniakates an, das sich erst bei -25° bei einer Tension von 41 mm zersetzt, um ein Hexammoniakat zu bilden. Bei $-15,1^\circ$ zeigt die entsprechende Isotherme die Bildung eines Tetrammoniakates an, das wenig beständig ist, schon bei 0° eine bedeutende Tension zeigt und bei Zimmertemperatur ($+17,5^\circ$) zu einem Diammoniakat

abgebaut wird. Dieses schmilzt bei 120° und gibt im übrigen in normaler Weise Ammoniak ab, so daß bei dieser Temperatur, wie die entsprechende Isotherme anzeigt, auch schon ein Monammoniakat vorhanden ist.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2/\text{NH}_3$ sind:

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 66,3	14	7,82	—	—
- 37,3	40	7,60	9,40	11,85
- 25	41	7,59	—	—

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 15,1	83,3	5,15	9,98	12,66

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
0	46,3	3,51	10,95	14,01
+ 17,5	175,3	2,28	10,95	14,01

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 78	19,1	1,75	—	—
+ 120	37	1,59	16,44	17,07

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 140	24,1	0,70	17,70	17,70

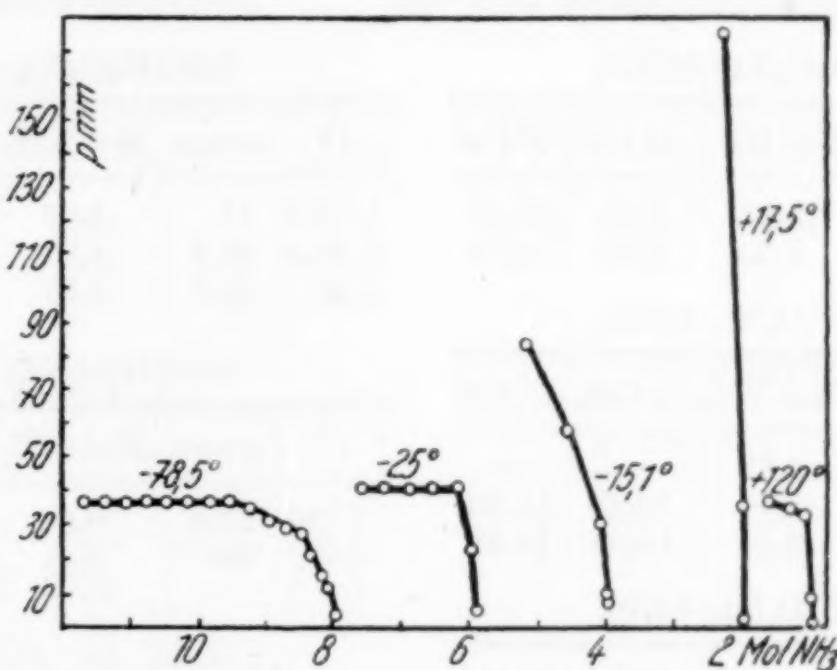


Fig. 8. System $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2/\text{NH}_3$

9. Cadmiumanthranilat. $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$ haben wir wasserfrei nach H. FUNK und M. DITT¹⁾ durch Fällen einer neutralen oder schwach essigsauren Lösung von Cadmiumacetat mit Natriumanthranilat hergestellt. Die nadelförmigen seidigen Kristalle werden bei $100-115^{\circ}$ getrocknet.

Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 29,18% Ber.: Cd 29,23%
,, 29,09%

¹⁾ H. FUNK u. M. DITT, Z. analyt. Chem. 91 (1933), 332; Chem. Zbl. 1933, I, 1976.

Eine gewogene Menge des Cadmiumsalzes wurde der Einwirkung von 12 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Die bei $-76,5^{\circ}$ festgelegte Isotherme zeigt die Existenz eines Dekammoniakates an, das bis zu etwa -55° beständig ist. Die Isotherme bei -46° erweist die Existenz eines Hexammoniakates, das bis zu etwa -15° beständig ist und sich bei -10° zersetzt, um in ein Pentammoniakat überzugehen.

Dieses ist wenig beständig und wird schon bei 0° zu einem Di-ammoniakat abgebaut. Die bei $+56^{\circ}$ bestimmte Isotherme zeigt die Zersetzung dieses Di-ammoniakates und die Bildung eines Monammoniakates an, das bei $+97^{\circ}$ alles Ammoniak verliert.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2/\text{NH}_3$ sind:

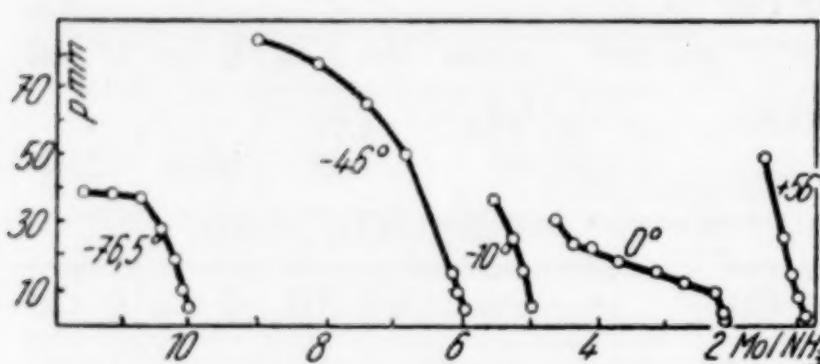


Fig. 9. System $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2/\text{NH}_3$

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 10\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
-58	28	9,67	8,66	10,56
-46	84	9,03	8,69	10,58

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 6\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal.	Q' Cal
-33,5	12,7	5,83	—	—
-17,5	29,1	5,64	10,43	11,80
-10	36,5	5,54	10,64	11,88

$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
0	30,2	4,64	11,18	12,13

10. Cadmiumsulfosalicylat. $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S}$ (1, 2, 5) haben wir wasserfrei durch Wasserentziehung aus dem Oktohydrat bei $160-180^{\circ}$ hergestellt. Das Oktohydrat haben wir durch Behandeln einer wäßrigen Lösung von Sulfosalicylsäure mit CdCO_3 in der Wärme erhalten.

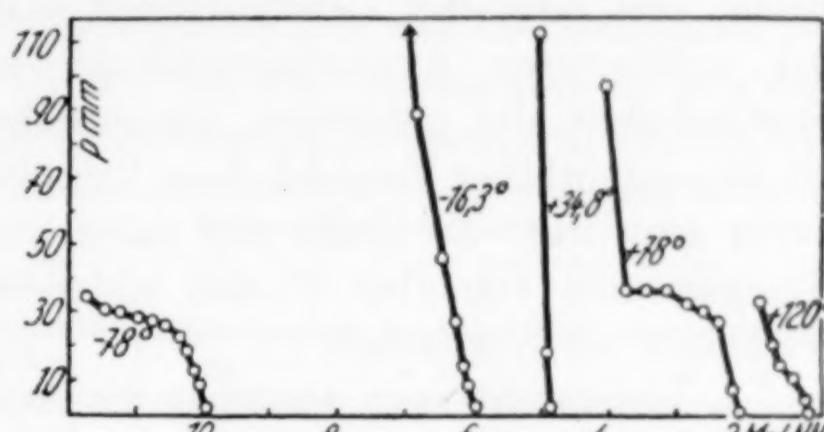
Die Analyse ergab:

Gef.: Cd 34,06% Ber.: Cd 34,21%
,, 34,12%

Eine gewogene Menge des wasserfreien Salzes wurde der Einwirkung von 12 Molen flüssigem Ammoniak ausgesetzt. Nach kurzem Stehen tritt Volumenvergrößerung ein. Die bei -78° bestimmte

Isotherme zeigt die Bildung eines Dekammoniakates an, das bis zu etwa -35° beständig ist. Der Abbau des Dekammoniakates bei $-16,3^{\circ}$ ergibt die Existenz eines Hexammoniakates von sehr geringer Beständigkeit, das sich schon bei 0° zersetzt. Die bei $+34,8^{\circ}$ bestimmte Isotherme zeigt die Existenz eines Pentammoniakates an, während die Isotherme bei $+78^{\circ}$ auf die Bildung eines bei dieser Temperatur unbeständigen Tetrammoniakates und schließlich auf die eines Diammoniakates schließen lässt. Das Diammoniakat ist beständig, gibt sein Ammoniak sehr schwer ab und geht erst bei 120° in ein sehr beständiges Monammoniakat über.

Die Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S}$ (1, 2, 5)/ NH_3 sind:

Fig. 10. System $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S}/\text{NH}_3$ **$\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S} \cdot 10\text{NH}_3$**

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 61	11	9,86	—	—
- 39,5	42,9	9,60	9,27	12,63
- 16,3	254,5	7,58	9,37	12,67

 $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S} \cdot 6\text{NH}_3$

t°	mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
- 0,1	78,2	5,33	10,66	14,81
+ 15	109,9	5,05	11,11	14,90
+ 34,8	112,2	5,02	—	—

 $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S} \cdot 5\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 56	17	4,71	14,07	15,65
+ 78	98	4,04	—	—

 $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S} \cdot 4\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 78	37,5	3,74	14,53	16,05

 $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 97	19,2	1,88	15,88	17,42
+ 120	34	1,76	—	—

 $\text{CdC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S} \cdot 1\text{NH}_3$

t°	p mm	Mol NH_3	Q Cal	Q' Cal
+ 140	5,1	1,00	18,97	18,97

Schlußfolgerungen

Auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse sowie auf Grund der Feststellungen über die Stärke der am Aufbau der verwendeten Cadmiumsalze beteiligten Säuren, wie wir sie aus dem Vergleich ihrer Dissoziationskonstanten erhalten und in den vorigen Arbeiten¹⁾ niedergelegt haben, kann man folgende Aussagen machen:

¹⁾ G. SPACU u. P. VOICHESCU, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 273; 227 (1936), 129.

gelegt haben, können wir einige Schlüsse hinsichtlich des Einflusses des Anions, sowie auch hinsichtlich des Einflusses des zentralen Metallatoms auf die Bildung und die Beständigkeit der Ammoniakate ziehen.

I. Die Beständigkeit der Ammoniakate ist der Säurestärke direkt proportional.

Die von uns untersuchten Salze zeigen in ihrem Verhalten unter der Einwirkung des Ammoniaks, besonders bei niederen Temperaturen, eine deutliche Verschiedenheit sowohl hinsichtlich der Zahl der angelagerten Ammoniakmoleküle, als auch hinsichtlich der Beständigkeit der gebildeten Ammoniakate. Aus diesem Grunde ist ein ausführlicher Vergleich ihres Verhaltens bei niedrigen Temperaturen schwierig. Es bleibt uns daher nur die Möglichkeit, die bei Temperaturen von über 0° sich bildenden Ammoniakate in ihrem Verhalten zu vergleichen.

1. Untersucht man zunächst die Ammoniakate der Cadmiumsalze, die sich von den einbasischen azyklischen Säuren der Reihe: Rhodanwasserstoffsäure \rightarrow Ameisensäure \rightarrow Glykolsäure \rightarrow Essigsäure \rightarrow Glykokollsäure herleiten, in der die Säurestärke in der vom Pfeile angedeuteten Richtung abnimmt, so kann man aus den nachstehenden Tabellen folgendes feststellen:

a) Die Temperaturen, bei denen sich die entsprechenden Tetrammoniakate und Diammoniakate bilden, steigen in dem Maße, als die Säurestärke des betreffenden Anions zunimmt. Eine Ausnahme macht das Cadmiumglykolat, das bei $-79,5^\circ$ ein Tetrammin als höchstes Ammoniakat bildet und das in kein Diammoniakat übergeht. Ebenso das Diammoniakat des Cadmiumacetates, das bis zu $+34,8^\circ$ eine so geringe Tension aufweist, daß man annehmen könnte, es habe sich erst bei dieser Temperatur gebildet.

Cadmiumsalze	Bildungstemperaturen	
	Tetrammoniakat in $^\circ\text{C}$	Diammoniakat in $^\circ\text{C}$
$\text{Cd}(\text{SCN})_2$	+ 34,8	+ 78
$\text{Cd}(\text{HCOO})_2$	- 10	+ 34,8
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	- 20,5	- 0,2
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$	- 23,2	+ 18,5

b) Die Zersetzungstemperaturen der Di- und der Tetrammoniakate sind für die Ammoniakate von Salzen stärkerer Säuren höher. Dies geht schon aus den bei den Zersetzungstemperaturen bestimmten Tensionen hervor.

2. Derselbe Vergleich kann bei den Ammoniakaten der Cadmiumsalze zweibasischer azyklischer Säuren, wie Weinsäure und Bernsteinäure, nicht durchgeführt werden, weil das Tartrat als einziges höheres Ammoniakat ein Diammoniakat bildet und dieses schon bei $-78,5^{\circ}$ zerfällt.

3. Zu ähnlichen Ergebnissen wie unter 1. gelangt man, wenn man die Ammoniakate der Cadmiumsalze der Sulfosalicylsäure, der Benzoësäure und der Anthranilsäure vergleicht.

a) Die nachfolgende Tabelle zeigt ebenfalls, daß die Bildungstemperaturen der Hexa-, Tetra-, Di- und der Monammoniakate um so höher sind, je stärker die am Aufbau der Cadmiumsalze beteiligten Säuren sind.

Cadmiumsalze der Säuren	Bildungstemperaturen			
	Hex- ammoniakat in $^{\circ}$ C	Tetr- ammoniakat in $^{\circ}$ C	Di- ammoniakat in $^{\circ}$ C	Mon- ammoniakat in $^{\circ}$ C
Sulfosalicylsäure . . .	- 16,3	+ 78	+ 78	+ 120
Benzoësäure	- 25	- 15,1	+ 17,5	+ 120
Anthranilsäure	- 46	-	0	+ 56

b) Die folgende Tabelle zeigt, daß auch die Beständigkeit der Ammoniakate mit zunehmender Stärke der am Aufbau der Cadmiumsalze beteiligten Säuren wächst.

Cadmiumsalze der Säuren	Tetrammoniakate		Diammoniakate		Monammoniakate	
	Temp. in $^{\circ}$ C	Tension in mm	Temp. in $^{\circ}$ C	Tension in mm	Temp. in $^{\circ}$ C	Tension in mm
Sulfosalicylsäure	+ 78	37,5	+ 120	34	+ 140	5,1
Benzoësäure	0	46,3	+ 120	37	+ 140	24,1
Anthranilsäure	-	-	+ 56	48,5	+ 78	37,5

Man erkennt zunächst, daß, während das Tetrammoniakat des Cadmiumsulfosalicylates bei $+78^{\circ}$ eine Tension von 37,5 mm aufweist, das Tetrammoniakat des Cadmiumbenzoates schon bei 0° die höhere Tension von 46,3 mm zeigt.

Ebenso zeigt das Diammoniakat des Sulfosalicylates bei $+120^{\circ}$ eine Tension von 34 mm, während das des Benzoates bei $+120^{\circ}$ eine solche von 37 mm, das des Anthranilates aber schon bei $+56^{\circ}$ eine Tension von 48,5 mm aufweist.

Dasselbe ist bei den Monammoniakaten zu beobachten. Das Monammoniakat des Cadmiumsulfosalicylates hat bei $+140^{\circ}$ eine Tension von 5,1 mm, das des Benzoates eine solche von 24,1 mm, während das des Anthranilates sich schon bei $+78^{\circ}$ mit einer Tension von 37,5 mm zersetzt.

II. Der Einfluß des Molekularvolumens des Anions.

Die vorliegenden Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Cadmiumsalze derselben Säuren wie die der Kupfer- und Zinksalze unserer früheren Untersuchungen^{1, 2)} lassen die gleichen Abweichungen von der Regel erkennen, daß die Größe des Molekularvolumens des Säurerestes die Fähigkeit des Zentralatoms, Ammoniakmoleküle anzulagern, vergrößert. Wir führen diese Abweichungen auch hier auf dieselben Ursachen zurück, nämlich auf den Einfluß einer ungesättigten Gruppe im Säurerest, die der Beständigkeit der Ammoniakate entgegenwirkt. Es geht dieses besonders klar hervor aus der Tatsache, daß die Ammoniakate des Cadmiumglykolates und des Cadmiumanthranilates bei derselben Temperatur die höchsten Dissoziationsketten und damit die größte Unbeständigkeit aufweisen.

III. Ein Vergleich im Hinblick auf die Bildung und auf die Beständigkeit der Ammoniakate der Kupfer-, Zink- und Cadmiumsalze derselben Säuren zeigt, daß die Verschiedenheiten im Verhalten dieser Ammoniakate zum größten Teil auf den Einfluß des Atomvolumens des zentralen Metallatoms zurückzuführen sind. Die nachfolgende Tabelle der Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Ammoniakate der Kupfer-, Zink- und Cadmiumsalze der gleichen Ordnung und mit denselben Säureresten soll dieses verdeutlichen.

Cu-Zn-Cd-Salze mit den Anionen	Zersetzungstemperaturen					
	Tetrammoniakate			Diammoniakate		
	Kupfersalze in °C	Zinksalze in °C	Cadmiumsalze in °C	Kupfersalze in °C	Zinksalze in °C	Cadmiumsalze in °C
Rhodansäure . . .	+78	+56	+56		+120	+97
Ameisensäure . . .	+78	+18	+16	Über	+120	+97
Glykolsäure . . .	+34,8	+16,3	-79,5	+140	+120	-
Essigsäure . . .	+56	0	-0,2		+110,8	+97
Glykokollsäure . .	0	-	-0,1	+ 56	+ 34,8	+ 18,5
Weinsäure . . .	-	-	-	+ 78	- 13,2	- 19,5
Bernsteinsäure . .	+34,8	-	-49	+120	+ 78	-
Sulfosalicylsäure .	+78	+56	+78	Über +140	Über +120	+120
Benzoesäure . . .	+34,8	+17,8	0	+120	+120	+120
Anthranilsäure . .	+14,7	+ 0,2	-	+ 78	+ 56	+ 56

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Zersetzungstemperaturen der Tetrammoniakate und der Diammoniakate der Kupfersalze im

¹⁾ G. SPACU u. P. VOICHESCU, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 273.

²⁾ G. SPACU u. P. VOICHESCU, Z. anorg. u. allg. Chem. **227** (1936), 129.

allgemeinen höher sind als die der entsprechenden Zink- und Cadmiumsalze. Aus den Werten der Atomvolumina: Cu = 7,12, Zn = 9,19, Cd = 12,95 können wir schließen, daß die Beständigkeit der betreffenden Ammoniakate mit dem steigenden Atomvolumen dieser Elemente abnimmt.

IV. Aus den durch die Dissoziation der Ammoniakate bei bestimmten Temperaturen erhaltenen Daten haben wir, wie auch im Falle der Kupfer- und der Zinksalzammoniakate, die Teilbildungswärmen Q (Kalorien) mit Hilfe der NERNST'schen Näherungsformel berechnet und daraus die Gesamtbildungswärmen Q' (Kalorien) errechnet.

Daneben wurden aber auch in dieser Arbeit für einige, bei Zimmertemperatur beständige Cd-Ammoniakate die Gesamtbildungswärmen auf kalorimetrischem Wege bestimmt. Die erhaltenen Resultate auch dieser Untersuchung bestätigen die Schlußfolgerungen, zu denen W. BILTZ und wir in unseren vorigen Arbeiten gelangt sind:

1. Die Bildungswärmen der Ammoniakate der Cadmiumsalze steigen im gleichen Verhältnis wie ihre Dissoziationstemperaturen. Demnach erreichen die Bildungswärmen um so höhere Werte, je kleiner die Zahl der angelagerten Ammoniakmoleküle ist. Die Affinität der Salze für die ersten angelagerten Ammoniakmoleküle ist größer als die für die noch nachher gebundenen Moleküle.

2. Die Bildungswärmen und damit die Beständigkeit der Ammoniakate steigen mit der zunehmenden Stärke der Säuren, die an dem Aufbau der betreffenden Salze teilhaben.

3. In dem obenstehenden Diagramm haben wir die Valenzisobaren dargestellt; als Abszissen sind die Gesamtbildungswärmen der Ammoniakate, als Ordinaten die Valenzzahlen aufgetragen.

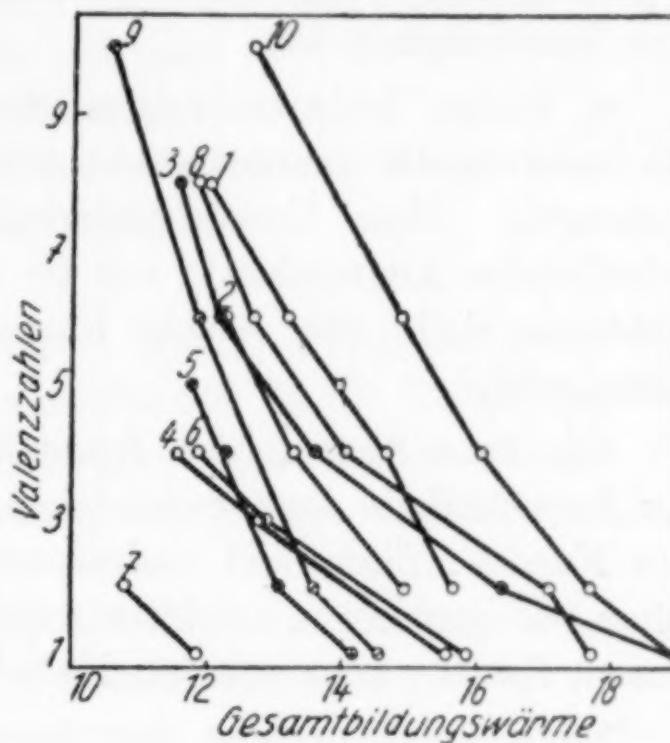


Fig. 11

Nr. 1: Die Isobare des Cd-Rhodanates,
 „ 2: „ „ „ Cd-Formiates,
 „ 3: „ „ „ Cd-Acetates,
 „ 4: „ „ „ Cd-Glykolates,
 „ 5: „ „ „ Cd-Glykokollates,
 „ 6: „ „ „ Cd-Succinates,
 „ 7: „ „ „ Cd-Tartrates,
 „ 8: „ „ „ Cd-Benzoates,
 „ 9: „ „ „ Cd-Anthranilates,
 „ 10: „ „ „ Cd-Sulfosalicylates.

Aus dem Verlauf dieser Kurven können wir folgendes schließen:

- a) Die Zahl der von dem betreffenden Salze gebildeten Ammoniakate. Die Salze mit einer geringeren Affinität zu Ammoniak geben eine kleinere Zahl von Ammoniakaten.
- b) Die Valenzisobaren sind der Vertikalen um so mehr angenähert, je kleiner die Bildungswärmen der Ammoniakate sind, also je geringer ihre Beständigkeit ist.
- c) Einige Isobaren zeigen einen unregelmäßigen Verlauf; so die Isobaren der Ammoniakate des Cadmiumformiates und des Cd-Benzoates. Diese Unregelmäßigkeit erklärt sich daraus, daß die betreffenden Ammoniakate nur bis zu einer bestimmten Temperatur beständig sind, über welche hinaus dann aber ihre Beständigkeit zurückgeht.

Die zum Zwecke der Ermittlung der Gesamtbildungswärmen der Ammoniakate der verschiedenen, bei Zimmertemperatur beständigen Kupfer-, Zink- und Cadmiumsalze durchgeführten kalorimetrischen Bestimmungen, erfolgten mit Hilfe eines besonderen, eigens zu diesem Zwecke konstruierten Kalorimeters.

Zur Neutralisierung des Ammoniaks aus den verschiedenen Ammoniakaten und als Lösungsmittel dieser oder der einfachen wasserfreien Salze diente Salzsäure, deren Konzentration zwischen $n/20$ und $2n$ schwankte, und zwar richtete sich die Konzentration nach dem Löslichkeitsgrade des betreffenden wasserfreien Salzes. Zur Reaktion wurde jeweils die gleiche Menge von 100 cm^3 Säure verwendet. Sowohl das eigentliche wasserfreie Salz als auch das betreffende bei Zimmertemperatur noch beständige Ammoniakat, wurden in dünne Glasphiolen eingeschlossen, welche dann, wenn die Temperatur des Kalorimeters einen konstanten Wert erreicht hatte, in der Flüssigkeit selbst zerbrochen wurden. Zur Messung der Temperaturschwankung, wurde ein BECKMANN'sches Thermometer, zur Messung der Reaktionszeit eine Stoppuhr verwendet. In der großen Mehrzahl der Fälle gingen die Reaktionen in genügend kurzer Zeit vor sich, so daß etwaige Wärmeverluste auf ein Minimum beschränkt waren.

Mit Hilfe dieser Apparatur wurden zunächst die Lösungswärmen der einfachen wasserfreien Salze bestimmt und dann für das betreffende Ammoniakat die Gesamtsumme der Wärme Q_1 , die sich aus der Neutralisationswärme und der Lösungswärme zusammensetzt, be-

stimmt. Ihr Wert wurde mit Hilfe der folgenden Formel berechnet:

$$Q_1 = \frac{(\mathfrak{M} c_1 + m c_2 + W) \Delta t^0}{m} M$$

in der:

\mathfrak{M} = das Gewicht der sauren Lösung in g;

c_1 = die spezifische Wärme von \mathfrak{M} ;

m = das Gewicht des Salzes oder des Ammoniakates in g;

c_2 = die spezifische Wärme von m ;

W = den Wasserwert des Kalorimeters;

M = das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes oder des des betreffenden Ammoniakates

bedeutet.

Wie W. BILTZ und W. FISCHER¹⁾ gezeigt haben, ergeben sich aus den Lösungswärmen der Ammoniakate durch Einführung der Neutralisationswärme und der Lösungswärme des Ammoniaks, die Bildungswärmen dieser Ammoniakate aus festem, wasserfreiem Salz und gasförmigem Ammoniak.

Die Gleichung: $Q_1 = 1/n \text{ MeX}_2 \cdot n \text{ NH}_3 = 1/n \text{ MeX}_2 + \text{NH}_3 - Q'$ gibt uns dann die sogenannten Gesamtbildungswärmen Q' an.

Die kalorimetrischen Bestimmungen wurden öfters wiederholt, um so die erhaltenen Werte nach bester Möglichkeit sicherzustellen. Solche Bestimmungen konnten natürlich nur für die bei Zimmertemperatur beständigen Ammoniakate und für diejenigen wasserfreien Salze vorgenommen werden, die sich genügend schnell und vollständig in der vorhandenen Säuremenge lösten. Andere von uns untersuchte Ammoniakate und wasserfreie Salze, besaßen aber diese Eigenschaft nicht. Die an ihnen durchgeführten kalorimetrischen Bestimmungen ergaben ungenaue und darum nicht verwendbare Werte.

¹⁾ W. BILTZ u. W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 129 (1923), 12.

Cluj (Rumänien), Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1936.

Über Metaphosphorsäuren

I. Mitteilung

Die elektrische Leitfähigkeit und ihre Änderungen bei der Umwandlung der Säuren in wäßrigen Lösungen

Von S. GLIXELLI, R. CHRZANOWSKA und K. BORATYŃSKI

Mit einer Figur im Text

„Die Metaphosphorsäure HPO_3 und ihre Salze besitzen von allen Säuren des Phosphors die kompliziertesten Eigenschaften. . . . Die Verhältnisse sind trotz zahlreicher Untersuchungen noch so ungeklärt, daß hier davon abgesehen werden muß, bestimmte Formeln für die Produkte anzusetzen“¹⁾.

Ähnliche Ansichten sind von mehreren Seiten geäußert worden. Besonders muß man die freien Metaphosphorsäuren als recht wenig untersucht betrachten. Das oft behandelte Problem des Verlaufes der Hydratisierung der Metaphosphorsäure, und besonders die Frage, ob die Pyrophosphorsäure dabei als ein Zwischenprodukt auftritt, bleibt weiterhin ungeklärt. Sogar bei ein und demselben Autor trifft man auf einander widersprechende Ansichten. So stellt sich BALAREFF in seinen ersten Arbeiten²⁾ auf die Seite derer, die nach GRAHAM die Bildung von Orthophosphorsäure allein bei der Hydratisierung annehmen, später dagegen³⁾ stellt er in diesen Fällen die Bildung von Pyrophosphorsäure fest, wie das schon von BERZELIUS angenommen worden ist, und hebt hervor, daß „die Hydratisierung der Metaphosphorsäure kein einfacher Vorgang ist“.

Was die elektrische Leitfähigkeit anbetrifft, ist sie in verschiedenen Salzen der Metaphosphorsäuren eingehend, hauptsächlich durch TAMMANN⁴⁾ untersucht worden. Dagegen sind unsere Kenntnisse betriffts der Leitfähigkeit der freien Metaphosphorsäure überaus gering,

¹⁾ F. EPHRAIM, Anorganische Chemie, V. Aufl. Dresden und Leipzig 1934. S. 641.

²⁾ D. BALAREFF, Z. anorg. Chem. 68 (1910), 266; 69 (1911), 215.

³⁾ D. BALAREFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 99.

⁴⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 6 (1890), 122; Journ. prakt. Chem. N. F. 45 (1892), 417.

obwohl schon ARRHENIUS¹⁾ einige Leitfähigkeitsmessungen der Metaphosphorsäure, die aus P_2O_5 und Wasser hergestellt worden ist, ausgeführt hat. Sie sind sogar überhaupt nicht in den bekannten Tabellen der physikalisch-chemischen Konstanten anzutreffen, was nur teilweise auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die Herstellung bestimmter Metaphosphorsäuren in chemisch reiner Form bisher nicht gelungen ist.

Herstellung der Metaphosphorsäurelösungen

Für vorläufige Untersuchungen wollten wir das Handelspräparat der glasigen Metaphosphorsäure mit der Bezeichnung „zur Analyse“ benutzen. Es zeigte sich jedoch, daß es nicht weniger als 17,4% Na_2O enthielt, während das reine Natriumsalz theoretisch 30,4% Na_2O enthält. Diese Bezeichnung entspricht daher durchaus nicht dem Inhalt des Präparates. Obwohl schon vor Jahren BRESCIUS²⁾ darauf aufmerksam gemacht und vor einem Mißverständnis gewarnt hat, ist diese irreführende Bezeichnung weiterhin im Brauch, weshalb die Resultate einer nicht geringen Anzahl von Forschungsarbeiten, die mit glasiger Metaphosphorsäure ausgeführt worden sind, mindestens teilweise unbrauchbar sind.

Die einfachste Methode zur Herstellung von Metaphosphorsäurelösungen unter leicht reproduzierbaren Bedingungen ist das Einwirken des Wassers auf Phosphorsäureanhydrid. Wir gingen von dem Handelspräparat mit der Bezeichnung „zur Analyse“ aus, das in Portionen unter energischem Rühren in ein gekühltes Eiswassergemisch eingebracht wurde, so daß die Temperatur während der Reaktion niemals über 0° stieg und in konzentrierten Lösungen sogar bis auf – 10° fiel. Dieses Kühlen bezweckte die Hemmung weiterer Umwandlungen, denen die Metaphosphorsäure in Lösung unterliegt. Aus demselben Grunde wurden solche Lösungen bei 0° aufbewahrt. Frisch hergestellte Lösungen weisen einen geringen gallertartigen Niederschlag und Trübung auf, die durchs Filter gehen. Nach einiger Zeit klärt sich die Lösung. Offenbar besitzt ein Teil der gebildeten Metaphosphorsäure kolloidale Eigenschaften. Die Konzentration wurde gravimetrisch nach Überführung in Orthophosphorsäure bestimmt, und überall in Mol P_2O_5 im Liter bezeichnet.

¹⁾ SVANTE ARRHENIUS, Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte, OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 160, Leipzig 1907, S. 27, 32, 40.

²⁾ E. BRESCIUS, Z. analyt. Chem. 6 (1867), 187.

Geringe Verunreinigungen von phosphoriger Säure, die vom beigemengten Phosphortrioxyd im Phosphorsäureanhydrid herrühren, sind für unsere Versuche ohne Belang.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Möglichst schnell nach der Bereitung der Metaphosphorsäurelösung wurde deren elektrische Leitfähigkeit in verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Die dabei erhaltenen Lösungen sind nicht reine Lösungen einer bestimmten Metaphosphorsäure. Sie mögen ein Gemisch von Metaphosphorsäuren verschiedenen Molekulargewichtes sein und enthalten sicherlich mehr oder weniger Orthophosphorsäure, die durch Hydratisierung beim Einwirken von P_2O_5 auf Wasser entsteht. Die Möglichkeit der Entstehung von Pyrophosphorsäure ist dabei auch nicht von vornherein auszuschließen. Eine einwandfreie quantitative wie sogar eine qualitative analytische Untersuchung eines solchen Gemisches ist zur Zeit nicht zu bewerkstelligen. Andere Methoden der Herstellung geben auch keine Gewähr für die Entstehung reiner Metaphosphorsäurelösungen. Um die Leitfähigkeit der Metaphosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration miteinander sowie mit der bekannten Leitfähigkeit der Ortho- und Pyrophosphorsäuren vergleichen zu können, wurde die molekulare Leitfähigkeit, bezogen auf 1 Mol P_2O_5 , aus der Gleichung

$\Lambda_{P_2O_5} = \frac{x}{c} \cdot 1000$ berechnet, worin c der Gehalt an P_2O_5 in Mol im Liter bedeutet. Auf dieselbe Weise wurden die molekularen Leitfähigkeiten der Pyro- und Orthophosphorsäurelösungen aus den Werten, wie sie in der Literatur angegeben sind, berechnet.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die Metaphosphorsäure in größeren Konzentrationen bis zu etwa 0,05 Mol P_2O_5 ein beträchtlich, nämlich 2—3 mal höheres Leitvermögen aufweist als Orthophosphorsäure von demselben P_2O_5 -Gehalt. Deswegen eignet sich die Methode der Leitfähigkeitsmessung zum Studium des Hydratisierungsverlaufes. In verdünnten Lösungen werden die Unterschiede geringer.

Zum Vergleich der Leitfähigkeit der Pyrophosphorsäure haben wir nur ABBOTT's und BRAY's¹⁾ Messungen zur Verfügung, die sich auf verdünnte Lösungen beziehen. Die Leitfähigkeit der Metaphosphorsäure ist auch größer als die der Pyrophosphorsäure, und erst in sehr ver-

¹⁾ G. H. ABBOTT u. W. C. BRAY, Journ. Am. chem. Soc. **31** (1909), 729.

dünntesten Lösungen wird dieses Verhältnis umgekehrt. Wie das weiter unten gezeigt wird, sind die Unterschiede jedoch auch in dem letzten Falle in Wirklichkeit geringer.

Tabelle 1¹⁾

Molekulare Leitfähigkeit $A_{P_2O_5}$ der Meta-, Pyro- und Orthophosphorsäuren
Temperatur 18°

Konzentration c in Mol P_2O_5 im Liter	Meta-phosphorsäure	Pyrophosphorsäure	Orthophosphorsäure
1,920	213,0	—	88,8 KOHLRAUSCH ³⁾
0,4800	318,1	—	106,9 „
0,1200	354,6	—	150,6 FOSTER ³⁾
0,0500	380,0	353,8 ABBOTT u. BRAY ²⁾	192,8 NOYES ⁴⁾
0,0250	402,5	384,9 „ „ „	245,0 „
0,0150	423,2	422,5 „ „ „	288,4 „
0,0050	482,0	503,3 „ „ „	405,4 „
0,0025	512,0	556,7 „ „ „	474,0 „
0,0009375	578,5	(616) (extrapoliert)	572,7 „

Weil die Hydratisierungsprodukte die Leitfähigkeit der Metaphosphorsäure erniedrigen, hat F. FRÖHLICH im hiesigen Institut Versuche angestellt, um möglichst schwach hydratisierte Lösungen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen mit jeweils geringerem Anfangsgehalt an P_2O_5 hergestellt.

Tabelle 2

Einfluß der Anfangskonzentration bei der Herstellung der Metaphosphorsäure auf ihre molekulare Leitfähigkeit. Temperatur 18°

Konzentration c in Mol P_2O_5 im Liter	Molekulare Leitfähigkeit $A_{P_2O_5}$			
	A	B	C	D
1,00	280	285	—	—
0,25	337	344	366	—
0,05	380	385	414	421
0,01	443	447	469	482
0,0025	512	520	545	556

Lösung A: Anfangskonzentration 1,920 Mol P_2O_5 ; —
 „ B: „ 1,075 „ „ ; 77% nichthydratisierte
 „ C: „ 0,280 „ „ ; 82% Metaphosphorsäure
 „ D: „ 0,0529 „ „ ; 89% „

¹⁾ Vgl. S. GLIXELLI u. R. CHRZANOWSKA, Sprawozdania Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk I (1927), 20.

²⁾ G. H. ABBOTT u. W. C. BRAY, Journ. Am. Chem. Soc. 31 (1909), 729.

³⁾ F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. II. Aufl. Leipzig und Berlin 1916. S. 158, 168, 169.

⁴⁾ A. A. NOYES u. G. W. EASTMAN, International Critical Tables Bd. VI, S. 243.

In der Tat (Tabelle 2) ist die Leitfähigkeit überall in den Fällen größer, wo die Anfangskonzentration bei der Herstellung der Lösung geringer war. Die höchsten Werte sind für die Lösung D erhalten worden, und man kann annehmen, daß sie am nächsten der wahren Leitfähigkeit der unveränderten Metaphosphorsäure stehen. Beim Berühren des P_2O_5 mit Wasser findet unzweifelhaft eine lokale Temperaturerhöhung statt, welche die Umwandlung eines Teiles der vorhandenen Metaphosphorsäure zur Folge hat. Da die Hydratisierungsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Metaphosphorsäure wächst, ist der Hydratisierungsgrad beim Bereiten konzentrierter Lösungen größer als bei verdünnten Lösungen. Um angenähert den Hydratisierungsgrad der Metaphosphorsäurelösungen zu schätzen, haben wir nach SABATIER¹⁾ mit vielen anderen Autoren eine Methode angewandt, die darauf beruht, daß bei der Umwandlung der Meta- in die Ortho- bzw. Pyrophosphorsäure der Titer gegenüber Phenolphthalein auf das Doppelte steigt, gegen Methylorange dagegen unverändert bleibt. Es ist von uns festgestellt worden, daß der Titer der Ortho- und Metaphosphorsäurelösungen gegenüber Methylorange konstant ist und mit den Resultaten der gravimetrischen Bestimmung mit einer Genauigkeit von 0,1% im Einklang steht, und zwar unabhängig von dem Grad der Verdünnung, aber unter der Bedingung, daß beim Titrieren Vergleichslösungen von NaH_2PO_4 von annähernd derselben Konzentration angewandt werden. Falls Vergleichslösungen von Na_2HPO_4 verwendet werden, ist der Titer der Lösungen gegenüber Phenolphthalein, wie wir festgestellt haben, ebenfalls, obgleich mit geringerer Genauigkeit, unabhängig von der Verdünnung. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Methode müßte man aber reine Metaphosphorsäure zur Verfügung haben, was noch unerreichbar ist. Es zeigt sich, daß die bestleitende und am wenigsten hydratisierte Lösung D noch etwa 11% Ortho- bzw. Pyrophosphorsäure enthält, und diese Mengen werden beträchtlicher, wenn wir die Lösungen mit höherer Anfangskonzentration in Betracht ziehen.

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Umwandlung der Metaphosphorsäure in Lösung

Mehrmals schon ist die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure unter Anwendung von mehr oder minder zuverlässigen analytischen Methoden untersucht worden, wobei die Be-

¹⁾ P. SABATIER, Compt. rend. 106 (1888), 63.

stimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion angestrebt worden ist. Als sichere Resultate kann man die Feststellung der Zunahme der Hydratisierungsgeschwindigkeit mit dem Ansteigen der Konzentration der Metaphosphorsäure sowie unter dem Einwirken starker Mineralsäuren betrachten.

Um Änderungen der Leitfähigkeit, welche in Metaphosphorsäurelösungen bei deren Umwandlung in Orthophosphorsäure als Endprodukt stattfinden, genauer beobachten zu können, haben wir eine Reihe Versuche zuerst bei der Temperatur 0° in weitem Konzentrationsbereich angestellt, da bei niedrigen Temperaturen der Vorgang langsam verläuft. Aus den erhaltenen Kurven für jede Konzentration sind dann die Leitfähigkeitswerte für die Zeit 0 extrapoliert und sodann für gleiche Zeitabstände umgerechnet worden.

Tabelle 3
Molekulare Leitfähigkeit $A_{P_2O_5}$ bei 0° im Laufe der Umwandlung
der Metaphosphorsäure bei 0°

Zeit in Stunden	Konzentration c in Mol P_2O_5 im Liter							
	1,920	0,9600	0,4800	0,2400	0,0600	0,00375	0,0009375	0,0002343
0	151,0	205,6	233,5	248,5	271,4	361,6	407,6	439,9
10	147,0	202,5	230,5	246,0	271,5	361,0	407,5	440,0
25	142,0	198,5	227,0	242,0	271,0	360,5	407,5	440,0
50	135,5	193,5	226,0	240,0	270,5	360,0	408,5	440,5
100	125,0	185,0	220,0	239,0	270,5	360,0	410,0	442,0
250	104,5	162,0	202,0	231,5	272,5	367,5	417,5	447,0
500	84,0	137,5	179,0	215,0	271,5	382,0	427,5	450,5
750	77,5	121,5	162,0	200,0	267,5	383,5	429,5	453,0
1224 = 51 Tage	69,6	107,7	140,0	178,5	256,5	389,0	436,5	454,5
Nach weiteren 108 Tagen bei Temp. etwa 15°	—	76,5	85,2	103,5	175,2	382,5	455,4	468,7

Die Verringerung der Leitfähigkeit (Tabelle 3) verläuft im allgemeinen überaus langsam, und desto langsamer, je verdünnter die Lösung ist. In konzentrierten Lösungen nimmt die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsverringerung mit der Zeit deutlich ab, während in der 0,24 Mol P_2O_5 -Lösung die Leitfähigkeitsänderung mit der Zeit annähernd linear verläuft. Bei der Konzentration 0,06 Mol P_2O_5 bleibt die Leitfähigkeit während 500 Stunden praktisch konstant und sinkt erst später allmählich. In den drei letzten am meisten verdünnten Lösungen ändert sich die Leitfähigkeit während 100 Stunden nicht. Bei der Konzentration 0,00375 Mol P_2O_5 fängt sie von diesem Zeitpunkt ab anzusteigen bis zu einem gewissen Maximum,

das in Tabelle 3 durch Fettdruck gekennzeichnet ist, und fällt fortan ein wenig. In noch verdünnteren Lösungen fängt die Leitfähigkeit nach 100 Stunden an deutlich anzusteigen, ohne jedoch ein Maximum sogar nach 159 Tagen zu erreichen. Es ist einleuchtend, daß die Umwandlung, welcher die Metaphosphorsäure unterliegt, aus zwei verschiedenen Vorgängen zusammengesetzt ist, von denen der eine ein Herabsinken der Leitfähigkeit, der andere ihre Steigerung bewirkt. In konzentrierten Lösungen ist der erste Vorgang vorherrschend. In verdünnten Lösungen gleichen sich beide Vorgänge in den Anfangsstadien aus, während erst später ein Zuwachs der Leitfähigkeit bemerkbar wird. Dieser charakteristische Verlauf der Leitfähigkeitsänderungen ist noch deutlicher in unserer zweiten Versuchsreihe wahrnehmbar, in der die Umwandlung der Metaphosphorsäure bei 18° vor sich ging.

Tabelle 4

Molekulare Leitfähigkeit $A_{P_2O_5}$ bei 18° im Laufe der Umwandlung
der Metaphosphorsäurelösungen bei 18°

Zeit in Stunden	Konzentration in Mol P_2O_5 im Liter				
	1,920	0,4800	0,1200	0,0150	0,0009375
0	213,0	318,1	354,6	423,2	578,5
10	185,0	305,0	355,0	431,0	583,0
25	156,0	286,0	354,5	442,5	595,0
50	130,0	256,5	346,0	458,5	618,5
100	110,0	214,0	319,5	466,5	635,5
250	94,5	164,5	266,5	447,0	664,0
500	88,5	138,5	241,0	423,0	692,5
750	86,0	129,0	222,5	403,5	676,5
1224 = 51 Tage	86,0	120,0	186,5	384,0	666,0
Molekulare Leitfähigkeit der Orthophosphorsäure	88,8	106,9	150,6	288,4	572,7

Die vollständige Umwandlung in Orthophosphorsäure vollzieht sich nur in der stark konzentrierten Lösung 1,92 Mol P_2O_5 im Liter, und zwar erst nach ungefähr 750 Stunden. In der Lösung 0,48 Mol P_2O_5 , und in den verdünnteren Lösungen noch mehr, geht die Umwandlung sogar in 51 Tagen nicht zu Ende. Bei der Konzentration 0,12 Mol P_2O_5 ändert sich die Leitfähigkeit in den ersten 25 Stunden nicht, um dann nach 50 Stunden beinahe plötzlich schnell zu sinken, wobei erst nach 150 Stunden dieses Sinken allmählich langsamer wird. In noch mehr verdünnten Lösungen ist ein gut ausgeprägtes

Maximum bei 0,015 Mol P_2O_5 nach einem Zeitraum von 100 Stunden zu verzeichnen, während bei 0,0009375 Mol P_2O_5 dieses Maximum nach einem Zeitablauf von 500 Stunden verschoben wird. Es ist beachtenswert, daß hierbei von uns der höchste Wert für die molekulare Leitfähigkeit, nämlich 692,5, beobachtet worden ist.

Den unseren gleiche Resultate hat PRIDEAUX¹⁾ gefunden, welcher die Änderungen der Leitfähigkeit bei 18° und 25° während der Hydratisierung ähnlich hergestellter Metaphosphorsäurelösungen, und zwar in derselben Konzentration wie wir, nämlich 0,12 Mol P_2O_5 sorgfältig untersucht hat. In den ersten 20 Stunden hat er nur kleine Änderungen der Leitfähigkeit, späterhin aber ein schnelles Sinken beobachtet. Diese Erscheinung führt er auf die Anwesenheit von stark polymerisierter Metaphosphorsäure zurück, ohne weiter auf die Sache einzugehen. Wenn wir nun PRIDEAUX's Werte umrechnen, erhalten wir für die molekulare Anfangsleitfähigkeit bei 18° etwa 360, was mit unserem Wert 354,6 im Einklang steht. Da PRIDEAUX sich bei der Bestimmung der Leitfähigkeit nur auf eine Konzentration beschränkt hat, hat er die Fälle übersehen, bei denen die Maxima auftreten. Unseres Wissens gibt es außer PRIDEAUX's keine anderen Untersuchungen, welche Werte für die Leitfähigkeit der Metaphosphorsäurelösungen mitteilen.

Wir haben noch eine dritte Versuchsreihe über die Umwandlung der Metaphosphorsäure bei noch höherer Temperatur, nämlich bei 35°, angestellt. Die Leitfähigkeitsmessungen sind, wie zuvor, bei 18° ausgeführt worden. Die Resultate sind anschaulich durch die Kurven der Fig. 1 wiedergegeben, welche sich von den Kurven, die den Werten der Tabelle 4 entsprechen, dem Wesen nach nicht unter-

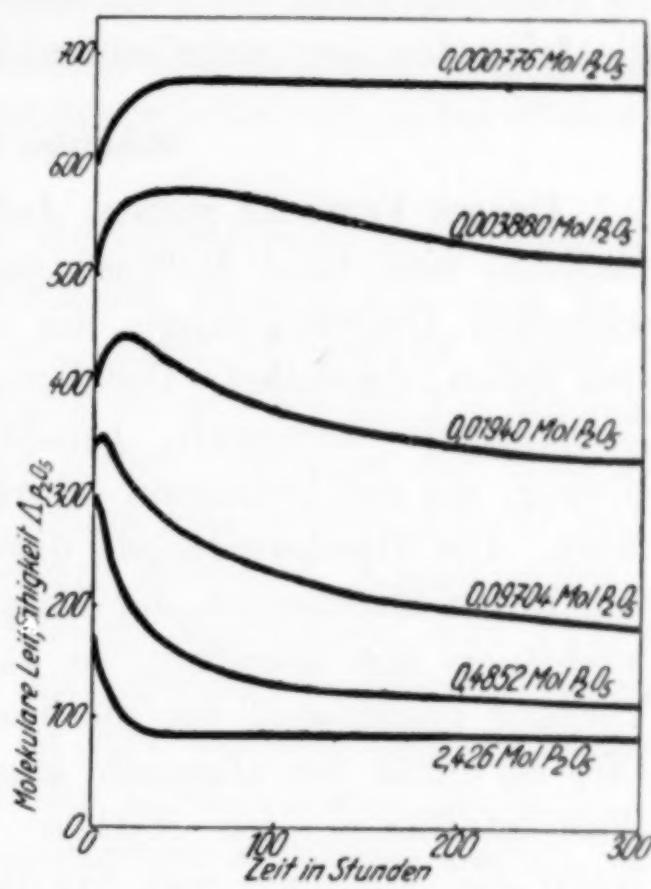


Fig. 1. Molekulare Leitfähigkeit bei 18° im Laufe der Umwandlung der Metaphosphorsäurelösungen bei 35°

¹⁾ E. B. R. PRIDEAUX, Chem. News 99 (1909), 161.

scheiden, in denen aber die charakteristischen Merkmale bedeutend besser zum Vorschein kommen.

Die vollständige Umwandlung zur Orthophosphorsäure in 100 Stunden ist nur in der höchstkonzentrierten Lösung beobachtet worden. Bei vier Konzentrationen wurden Maxima festgestellt, die desto später auftreten, je verdünnter die Lösung ist. So finden sich bei den Konzentrationen 0,0974, 0,01940, 0,003880 und 0,00776 Mol P_2O_5 die Maxima beziehungsweise nach Ablauf von 5, 10, 25 und 75 Stunden, wobei die zwei ersten Maxima scharf ausgebildet sind, die folgenden sich mehr und mehr verflachen.

Diskussion der Ergebnisse

Unsere Versuche zeigen, daß Messungen der elektrischen Leitfähigkeit eine feine Methode zur Untersuchung der offenbar verwickelten Umwandlungen, die in Metaphosphorsäurelösungen vor sich gehen, darstellen. Der Vorgang, welcher die Erniedrigung der Leitfähigkeit hervorruft, beruht unzweifelhaft auf der Hydratisierung, die zur bedeutend schwächer leitenden Orthophosphorsäure führt. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist in hohem Grade von der Konzentration der Metaphosphorsäure abhängig, und zwar wächst sie mit derselben, so daß in konzentrierten Lösungen der Vorgang maßgebend für die Gestalt der Umwandlungskurven ist. Dies ist durch den allgemein anerkannten katalytischen Einfluß der Wasserstoffionen der starken Metaphosphorsäure hervorgerufen. Wenn die Annahme von FUCHS¹⁾ zutrifft, daß nur undissoziierte Moleküle der Metaphosphorsäure Wasser binden können, erläutert sie auch den überaus starken Einfluß der Konzentration auf die Hydratisierungsgeschwindigkeit. Beide Faktoren können übrigens zugleich wirksam sein.

Man muß auch den Umstand in Betracht ziehen, daß der Unterschied zwischen der Leitfähigkeit der Meta- und der Orthophosphorsäure in verdünnten Lösungen sich bedeutend verringert, wodurch die Bildung der Orthophosphorsäure in solchen Fällen ein viel schwächeres Sinken der Leitfähigkeit nach sich ziehen muß. Die Verringerung der Konzentration der Metaphosphorsäure muß auch hemmend auf den zweiten Vorgang, der mit dem Steigen der Leitfähigkeit verknüpft ist, wirken, da die Maxima der Leitfähigkeit mit der Verdünnung der Lösungen in immer späteren Umwandlungszeitpunkten auftreten. Es ist jedoch klar, daß der Einfluß der Kon-

¹⁾ N. FUCHS, Journ. russ. Phys. Chem. Ges. 61 (1929), 1035.

zentration auf die Geschwindigkeit des ersten Vorganges ungleichmäßig stärker sein muß als auf den zweiten Vorgang.

Ein Vergleich der Versuchsreihen, die bei 0°, 18° und 35° ausgeführt wurden, weist darauf hin, daß eine Temperaturerhöhung den Hydratisierungsvorgang beschleunigt, was wohl verständlich ist. Die Temperaturerhöhung beschleunigt jedoch weit stärker den zweiten Vorgang, der mit einem Anstieg der Leitfähigkeit verbunden ist. So tritt bei 35° ein Leitfähigkeitsmaximum schon in der Lösung von der Konzentration 0,09704, bei 18° in einer solchen von 0,015 und bei 0° in einer solchen von 0,00375 Mol P_2O_5 auf. Überdies sind bei 35° die Maxima schärfer ausgebildet als bei 18°, ja bei 0° sind sie schwach bemerkbar.

Was das Wesen des zweiten die Leitfähigkeit steigernden Vorganges anbetrifft, kann man vorläufig ausschließen, daß es die Bildung von Pyrophosphorsäure sei. Ihre Leitfähigkeit scheint nur in den größten Verdünnungen größer zu sein als die der Metaphosphorsäure. Entscheidend ist, daß unsere Lösungen der Metaphosphorsäure bei den Leitfähigkeitsmaxima bedeutend besser leiten als Lösungen der Pyrophosphorsäure derselben Konzentration an P_2O_5 . Dazu kommt, daß nach neueren Forschungen von TRAVERS und CHU¹⁾ die Pyrophosphorsäure unter unseren Versuchsbedingungen nicht vorzukommen scheint. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser zweite Vorgang auf dem Zerfall der polymerisierten Moleküle der Metaphosphorsäure $(HPO_3)_n$ zu einfacheren Molekülen beruht. Von vielen Seiten [SABATIER²⁾, BALAREFF³⁾, PESSEL⁴⁾, PRIDEAUX⁵⁾ u. a. m.] und aus verschiedenen Gründen wurde die Annahme gemacht, daß in Metaphosphorsäurelösungen eine Depolymerisierung stattfindet. Aus der Empfindlichkeit der Eiweißreaktion nach BALAREFF⁶⁾ folgt, daß Metaphosphorsäure, hergestellt durch Auflösung von P_2O_5 im Wasser, hochpolymerisierte Moleküle enthalten sollte, worauf auch die Bildung von kolloidalen Beimischungen am Anfang hindeutet. Wie auch der Verlauf der Umwandlung der Polymetaphosphorsäuren sein mag, es muß ein Zerfall der komplexen Moleküle stattfinden, da doch das Endprodukt Orthophosphorsäure ist. Es bleibt nur die

¹⁾ A. TRAVERS u. YU KWONG CHU, Compt. rend. **198** (1934), 2169.

²⁾ P. SABATIER, Ann. chim. phys. (VI) **18** (1889), 409.

³⁾ D. BALAREFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **96** (1916), 99.

⁴⁾ L. PESSEL, Monatsh. **43** (1923), 601.

⁵⁾ E. B. R. PRIDEAUX, l. c.

⁶⁾ D. BALAREFF, Z. analyt. Chem. **78** (1928), 411.

Frage offen, welches die Zusammensetzung des Zwischenproduktes ist, das die besonders hohe Leitfähigkeit aufweist. Es kann dies die bis jetzt als freie Säure unbekannte Monometaphosphorsäure sein. RÉCHID¹⁾ hat in wäßrigen Lösungen von P_2O_5 überwiegende Mengen einer Dimetaphosphorsäure vorgefunden, was jedoch von TRAVERS und CHU bestritten worden ist.

Bei der Umwandlung, welcher Metaphosphorsäure in Lösung unterliegt, können auch die bisher sehr wenig untersuchten Polyphosphorsäuren eine Rolle spielen. In allen Fällen ist diese Erscheinung recht verwickelt und die mathematische Behandlung der Kinetik dieser Umwandlung scheint vorzeitig zu sein.

Zusammenfassung

1. Es wurde in einem weiten Konzentrationsbereich die elektrische Leitfähigkeit von Metaphosphorsäurelösungen, die aus Phosphorsäureanhydrid und Wasser unter Eiskühlung hergestellt worden sind, untersucht.

2. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit der Metaphosphorsäurelösungen 2—3 mal größer ist als die Leitfähigkeit von Orthophosphorsäurelösungen von demselben Gehalt an P_2O_5 ; mit zunehmender Verdünnung jedoch werden die Unterschiede geringer. Die Metaphosphorsäure leitet auch, mit Ausnahme der am meisten verdünnten Lösungen, den elektrischen Strom besser als Pyrophosphorsäure.

3. Es wurden Änderungen der Leitfähigkeit, welche in Metaphosphorsäurelösungen im Laufe der Umwandlung eintreten, bei 0°, 18° und 35° untersucht. In konzentrierten Lösungen nimmt die Leitfähigkeit regelmäßig ab, in verdünnten Lösungen dagegen werden Maxima der Leitfähigkeit beobachtet.

4. Die Umwandlung in der Zeit der Metaphosphorsäurelösungen setzt sich aus zwei Vorgängen zusammen: einem, der mit dem Sinken der Leitfähigkeit verknüpft ist, und einem zweiten, der ein Steigen der Leitfähigkeit bewirkt. Eine höhere Konzentration begünstigt den ersten, eine höhere Temperatur den zweiten Vorgang.

5. Der erste Vorgang ist durch Hydratisierung zur Orthophosphorsäure hervorgerufen, der zweite beruht höchstwahrscheinlich auf einem Abbau polymerisierter zu einfacheren Molekülen.

¹⁾ Mme RÉCHID, Compt. rend. 196 (1933), 860.

Posen, Institut für allgemeine Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1936.

Über die Bildung von N_2O_3 durch Reduktion von Salpetersäure mit Aluminium

Von W. GELLER

Bei der Durchführung von Korrosionsversuchen mit Reinaluminium in Salpetersäure bei Raumtemperatur wurde häufig eine intensive Blaufärbung der Säure beobachtet, wenn diese während der Prüfdauer nicht bewegt wird. Wenn die Säure durchgerührt wird, tritt diese Blaufärbung nicht ein.

Bei Anwesenheit einer im Verhältnis zur Säuremenge genügend großen Aluminiumoberfläche beginnt die Blaufärbung nach etwa 8—10 Tagen deutlich sichtbar zu werden, und ihre Intensität nimmt mit der Zeit zu. Sie ist am Boden des Reaktionsgefäßes am stärksten und nimmt zur Oberfläche der Säure hin ab. Beim Umgießen und Durchrühren der blauen Flüssigkeit entwickeln sich starke NO_2 -Dämpfe und die Säure wird wieder farblos.

Die blaue Farbe und die leichte Zersetzung des färbenden Bestandteils deuten darauf hin, daß es sich um die Bildung der Verbindung N_2O_3 handelt. Es ist anzunehmen, daß die Salpetersäure durch das Aluminium zunächst zu salpetriger Säure reduziert wird und diese dann unter Bildung des blauen N_2O_3 zerfällt. Der im folgenden wiedergegebene Versuch zeigt, daß dabei beträchtliche Mengen dieser Verbindung gebildet werden.

In 5 Liter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,210 wurden Proben aus Reinaluminium mit einer Gesamtoberfläche von $0,324\text{ m}^2$ eingehängt und 30 Tage bei Raumtemperatur (15 — 20°C) darin belassen. Im Verlauf dieser Zeitspanne färbte sich die Säure intensiv blau. Zur Durchmischung wurde sie einmal umgegossen, wobei sich schon ein Teil des N_2O_3 zersetzte. Durch Titration mit $n/10$ -Kaliumpermanganat wurde in dieser Säure ein Gehalt von $1,178\text{ g HNO}_2$ in 100 cm^3 ermittelt. Hierauf wurde die Säure gerührt und geschüttelt, bis sie unter starker Entwicklung von

NO₂-Dämpfen wieder farblos geworden war. Die erneute Titration mit Kaliumpermanganat zeigte einen Gehalt von 0,142 g HNO₂ in 100 cm³ an. Unter der Annahme, daß dieser Rest als Nitrit an das in Lösung gegangene Aluminium gebunden ist, errechnet sich daraus ein Gehalt von 1,036 g freier salpetriger Säure in 100 cm³. Umgerechnet auf N₂O₃ ergibt dies einen Gehalt von 0,838 g N₂O₃ je 100 cm³. Soweit bekannt, ist damit zum erstenmal die Bildung größerer Anteile von N₂O₃ bei Raumtemperatur beobachtet worden.

Lautwerk, den 23. April 1936. Material-Prüfungsanstalt
der Vereinigten Aluminiumwerke A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1936.

Die Härte der Ag-Zn-Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung

Von G. I. PETRENKO und E. E. TSCHERKASCHIN

Mit 2 Figuren im Text

Zur Messung der Härte nach dem Kugelleindruckverfahren wurden Reguli der Legierungen, welche früher¹⁾ zur thermischen Analyse gedient hatten, benutzt. Die Proben wurden in gewöhnlicher Weise vorbereitet und ohne Anlassen untersucht. Ein Stahlkugelchen von 10 mm Durchmesser wurde unter einem Druck von 100—200 kg mittels der registrierenden Presse von A. A. GAGARIN in die Proben gedrückt und der Durchmesser des Eindrucks auf 0,01 bis 0,02 mm mikrometrisch gemessen. Die Härtezahlen wurden nach der Formel berechnet:

$$H = \frac{p}{s} = \frac{p}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})},$$

wo p die Belastung der Kugel,

D der Durchmesser der Kugel und

d der Durchmesser des Eindrucks in Millimeter bedeutet.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die Härte ändert sich in den 8 Gebieten des Zustandsdiagramms auf 8 Zweigen, welche jenen Gebieten entsprechen²⁾. Der Kristallart Ag_2Zn_3 entspricht das Härtemaximum ($H = 200$) des Punktes F , der Punkt G entspricht der Kristallart Ag_2Zn_5 . Der Punkt H entspricht dem gesättigten Mischkristall der δ -Reihe. Die Härte der Mischkristalle von Zink in Silber wächst nicht wie zu erwarten mit wachsendem Zinkgehalt, sondern ändert sich abnormer Weise auf der Kurve AB , welche ein flaches Maximum hat. Der Punkt B entspricht der Härte des gesättigten α -Mischkristalles. Kristallisiertes Zink löst bis 2,5% Silber, wodurch seine Härte von K bis J erhöht wird.

¹⁾ G. I. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 297.

²⁾ G. I. PETRENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 297; M. HANSEN, Zweistofflegierungen 1936, 73.

Die intermetallischen Verbindungen, deren Zusammensetzungen multiplen Proportionen entsprechen, zeichnen sich durch maximale Werte der Härte aus. Wenn sie dagegen mit den beiden Komponenten Mischkristalle bilden, so kann auch nach M. KURNAKOW bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Härteminimum auftreten.

Die β -Legierungen sind von M. STRAUMANIS und I. WEERTS¹⁾ röntgenographisch untersucht worden, welche unterhalb von 280°

eine Umwandlung ohne Umkristallisation ähnlich wie beim β -Messing fanden. Außerdem fanden sie noch

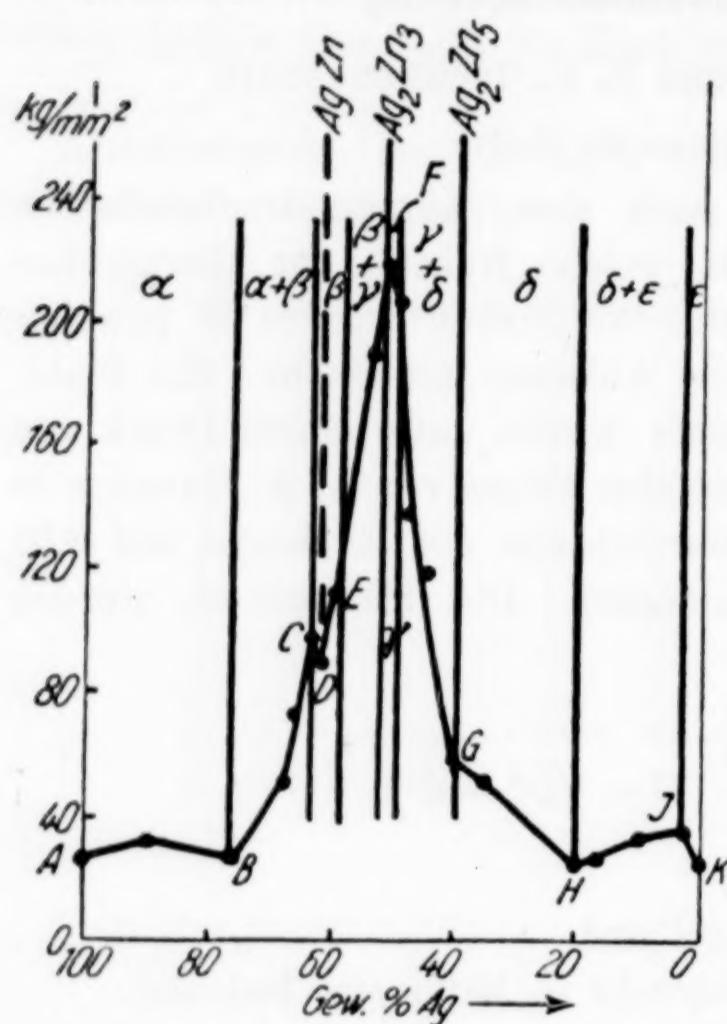


Fig. 1

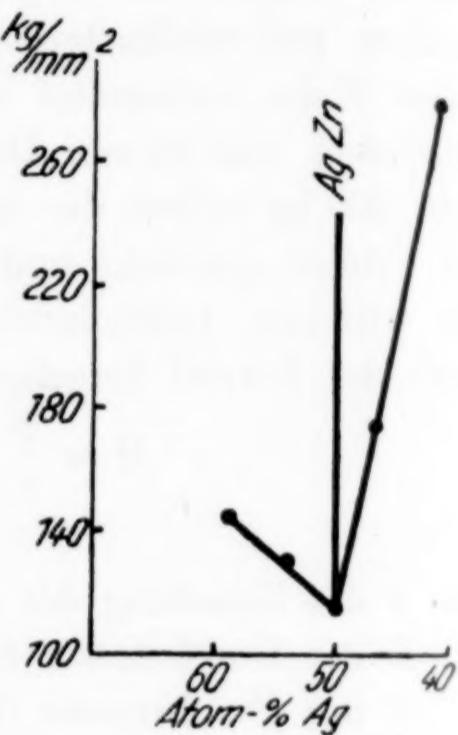


Fig. 2

bei den β -AgZn-Legierungen nach dem Erhitzen zwischen 150 und 250° eine neue Kristallart, welche sie als ζ -Phase bezeichneten. Die Abhängigkeit der Härte nach 10tägigem Erhitzen auf 200° haben wir ebenfalls bestimmt (Durchmesser der Kugel 5 mm, Belastung 235 kg). Aus den Durchmessern der Eindrücke wurde die Härte wie oben berechnet und in Fig. 2 in Abhängigkeit von den Atomprozenten Ag dargestellt. Hierbei ergab sich ein ausgesprochenes Härteminimum bei der Zusammensetzung, AgZn, der ζ -Phase.

¹⁾ M. STRAUMANIS u. I. WEERTS, Metallwirtschaft 10 (1931), 919/922.

Charkow, Universität, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1936.

Die Struktur und katalytischen Eigenschaften kristallisierter Eisen-3-hydroxyde, die ein amorphes Röntgenbild geben

Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XXVI.¹⁾

Von ALFONS KRAUSE und S. KRZYŃSKI

In einer kürzlich erschienenen Arbeit²⁾ wurde über kristallisierte Eisen-3-hydroxyde berichtet, die sich aus hochkonzentrierten Kaliläugen bildeten. In Fortführung unserer Versuche wurden die Herstellungsbedingungen dieser Eisenhydroxyde genauer präzisiert, so daß beim Innehalten folgender Versuchsbedingungen die Herstellung eines in quadratischen Plättchen, sowie des zweiten in Oktaedern kristallisierenden Eisen-3-hydroxyds sicher gelingt. Man arbeitet hierbei am besten nach folgender Vorschrift: Kalt oder in der Wärme aus Eisen-3-nitratlösung mit Ammoniak gefälltes und gut ausgewaschenes Orthohydroxyd ($0,5$ — 1 g Fe_2O_3) wurde in kleinen Anteilen in eine etwa 50° warme, 50 gew.-%ige Kalilauge (50 — 75 cm 3) eingetragen, die sich in einer Platinschale befand. Allmählich wurde durch weiteres Erhitzen die Kalilauge eingeengt, wobei Temperaturerhöhung eintrat. Ungefähr bei 165° tritt das erste kristalline Produkt auf, welches aus hellbraunen, sechsseitigen, durchsichtigen kleinen Täfelchen besteht und wahrscheinlich ein Kaliumferrit³⁾ ist, welches jedoch bei weiterer Temperaturerhöhung mehr und mehr verschwindet. Etwa bei 200° erscheinen im Reaktionsgemisch die quadratischen, schwach grünlichen, durchsichtigen Plättchen. Die dekantierte Lösung ist ebenfalls von grünlicher Färbung. Kocht man das Reaktionsgemisch mit den quadratischen Plättchen noch weiter, so gehen dieselben bei etwa 240° in schöne tiefbraune Oktaeder über. Hält man die obigen Versuchsbedingungen nicht genau inne, so können leicht Gemische der erwähnten Kristallformen entstehen. Nach beendeter Reaktion wurden die heißen konzentrierten Kaliläugen schnell dekantiert, der Rückstand abgekühlt, mit kaltem

¹⁾ XXV. Mitteilung vgl. A. KRAUSE u. GR. SZMIDT, Ber. 69 (1936), 805.

²⁾ A. KRAUSE u. S. KRZYŃSKI, Roczn. Chem. 14 (1934), 504.

³⁾ Über dieses Kaliumferrit werden wir später berichten.

Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Phenolphthalein reagierte. Die aus quadratischen Plättchen und aus Oktaedern bestehenden Reaktionsprodukte waren nach dem Auswaschen fast kalifrei, indem sie etwa 0,5—1,5% K₂O enthielten.

Diese beiden Kristallformen erwiesen sich nun als wahre Eisen-3-hydroxyde amphoterer Natur, indem sie Silber banden, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht. Die Silberferritsynthese wurde mit den gut ausgewaschenen und unter Wasser aufbewahrten Kristallen sofort nach ihrer Herstellung in der bereits früher angegebenen Weise ausgeführt¹⁾.

Tabelle 1

Zusammensetzung der kristallisierten Eisen-3-hydroxyde					Zusammensetzung der Silberferrite				
	Menge der Substanz in g	Fe ₂ O ₃ in %	H ₂ O in %	Diff. in %	Menge des Silberferrits in g	Ag ₂ O in g	Fe ₂ O ₃ in g	Ag ₂ O : Fe ₂ O ₃	Diff. in %
Quadratische Plättchen	0,2640	72,3	26,2	1,5	0,3145	0,1665	0,1310	1 : 1,14	5,5
	0,2868	74,2	24,5	1,3	0,5837	0,3125	0,2448	1 : 1,14	4,5
	0,2014	73,6	24,7	1,7	0,3349	0,1777	0,1374	1 : 1,12	5,5
	0,2792	72,2	27,4	0,4	0,4788	0,2579	0,2006	1 : 1,11	4,5
	0,2141	76,3	23,0	0,7	0,3768	0,2056	0,1486	1 : 1,06	6,0
Oktaeder	0,0825	73,6	25,3	1,1	0,2734	0,1087	0,1390	1 : 1,86	9,4
	0,1157	75,6	23,0	1,4	0,2587	0,0957	0,1370	1 : 2,08	10,0
	0,2538	76,0	22,7	1,3	0,4790	0,1317	0,2746	1 : 3,03	15,2
	0,1225	76,7	22,7	0,6	0,1042	0,0253	0,0695	1 : 3,99	9,1
	0,2108	75,8	22,0	2,2	0,3460	0,0718	0,2208	1 : 4,46	15,4

Die quadratischen Plättchen sind also praktisch ein Einhydroxyd, während die Oktaeder außer den wenigen OH-Gruppen offenbar viel mehr Hydratwasser oder schwer spaltbare Ol-Gruppen enthalten. Es fragte sich nun, zu welchem Typus die beiden kristallisierten hydratischen Eisen-3-hydroxyde gehören. Um eine Entscheidung darüber zu treffen, wurden Röntgenaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER ausgeführt²⁾, und es zeigte sich erstaunlicherweise ein amorphes Röntgendiagramm in beiden Fällen. Nach diesem Befund scheinen die beiden kristallisierten Formen zum Orthohydroxydtypus zu gehören, welche stets amorphe Röntgenbilder lieferten³⁾ und sich aus ungeordneten

¹⁾ A. KRAUSE u. K. PILAWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 301.

²⁾ Wir benutzten für die Röntgenaufnahmen eine Röntgenanlage nach SIEMENS mit FeK_α-Strahlung, 45 kV und 8 mAmp. bei 10—20 Minuten Belichtungsdauer.

³⁾ Vgl. A. NOWAKOWSKI u. ST. GAWCZYCH, Roczn. Chem. **14** (1934), 515.

Kettenmolekülen zusammensetzen¹⁾). Demgemäß war auch zu erwarten, daß sich die quadratischen Plättchen sowie die Oktaeder als Orthohydroxyde in 32,5%iger HNO_3 bei 20° lösten, was auch wirklich der Fall war. Die Löslichkeitsdauer betrug bei 0,2 g Substanz und 25 cm³ HNO_3 $\frac{1}{2}$ —1 Stunde²⁾. Man konnte z. B. auf diese Weise eine Trennung der beiden Hydroxyde von dem aus sechsseitigen Tafeln bestehenden oben genannten Kaliumferrit bewirken, welches unter den angegebenen Versuchsbedingungen völlig unlöslich war, was mikroskopisch gut kontrolliert werden konnte. Die Tatsache, daß wohlausgebildete mikroskopische Kristalle ein amorphes Röntgenbild geben, steht unseres Wissens in der anorganischen Chemie ganz vereinzelt da. Das kann darauf beruhen, daß die innere Ordnung der Moleküle bzw. Atome im Kristall nicht dreidimensional ist. Möglicherweise ist auch die Identitätsperiode sehr groß, was in Anbetracht des hochmolekularen Charakters dieser Hydroxyde vom Orthohydroxydtypus in ihrer Eigenschaft als Polyorthohydroxyde immerhin möglich wäre. Vielleicht aber besteht die innere Ordnung innerhalb der einzelnen Monone; solche Kriställchen wären jedoch zu klein, um ein Röntgenbild zu geben. In der organischen Chemie hat man derartige wohlausgebildete Kristalle, die ein amorphes Röntgenbild geben, unter den Eiweißkörpern kennengelernt, die unter dem Namen „Sammelkristalle“³⁾ bekannt sind. Es scheint, daß auch das von THIESSEN⁴⁾ durch Hydrolyse von Eisen-3-äthylat hergestellte kristallisierte Produkt ein derartiger „Sammelkristall“ ist. Letzteres enthielt auf Grund des aufgenommenen *p-x*-Diagramms auf 1 Mol Fe_2O_3 4 Mole H_2O , ohne daß jedoch Näheres über die Art der Wasserbindung ausgesagt werden konnte.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß schon VAN BEMMELEN⁵⁾ aus Kalium- und Natriumferritlösungen derartige kristallisierte Produkte erhielt, welche er für Pseudomorphosen amorphen Charakters hielt und über deren Struktur der genannte Autor keine weiteren Angaben machen konnte. Auch die in letzter Zeit von SIECKE⁶⁾ ausgeführten Versuche, welche kurz nach unserer ersten

¹⁾ A. KRAUSE u. M. CIOKÓWNA, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 27.

²⁾ Vgl. A. KRAUSE u. H. TORNO, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 98.

³⁾ In der Ausdrucksweise nach R. ZSIGMONDY, Z. phys. Chem. **101** (1927), 307.

⁴⁾ P. A. THIESSEN u. R. KÖPPEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 18.

⁵⁾ J. M. VAN BEMMELEN u. E. A. KLOBBIE, Journ. prakt. Chem. [2] **46** (1892), 523.

⁶⁾ H. SIECKE, Koll.-Ztschr. **68** (1934), 175.

Abhandlung über dieses Thema publiziert wurden, führten unter etwas anderen Versuchsbedingungen zu kristallisierten Eisen-3-hydroxyden von ähnlichem Kristallhabitus (Oktaeder) und mit ähnlichem Kaliumgehalt wie die unsrigen. SIECKE isolierte jedoch die genannten Kristalle aus dem zur Rotglut erhitzen und abgekühlten Schmelzfluß, wie es auch VAN BEMMELLEN zum großen Teil getan hatte. Derart hoch erhitzte Präparate können jedoch bereits einen gewissen Eisen-3-oxydanteil aufweisen. Außer der empirischen Feststellung des Wassergehalts liegen von SIECKE keine weiteren Angaben betreffs Hydroxyd- bzw. Hydratcharakter seiner pseudomorphen Kristalle vor.

Glüht man die quadratischen Platten sowie die Oktaeder bei höherer Temperatur (800—1000°), so zerplatzen sie und entwässern vollkommen. Bei langsamem Erhitzen können sie mitunter ihre äußere Kristallform beibehalten. Die Röntgenogramme dieser Entwässerungsprodukte zeigten scharf die Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

In Anbetracht des amorphen Orthohydroxydtypus der genannten Kristalle wurde auch versucht, einige ihrer Alterungsprodukte zu gewinnen. Versuche, aus den quadratischen Platten den Göthit nach der Methode von BÖHM¹⁾ in 2 n-KOH bei 150°C im Autoklaven herzustellen, verliefen ergebnislos. Selbst bei sehr langer vorbereitender Alterung²⁾ war von einer Göthitkeimbildung³⁾ nichts zu bemerken. Das im Autoklaven 2 Stunden lang erhitzte Präparat ging durch Dehydratation in rotes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über. Die Nichtbildung von Göthitkeimen ist hier wohl verständlich, wenn man bedenkt, daß diese kristallisierten Orthohydroxyde nicht mehr als „unterkühlte Flüssigkeiten“ anzusehen sind und daher zur Göthitkristallisation (Entglasung) nicht befähigt sind⁴⁾. Ihre Herstellungsweise ist derart, daß durch die hochkonzentrierte Kalilauge und die hohe Temperatur die Unterkühlung vollkommen aufgehoben wird⁴⁾. Daß die amorphe Materie trotzdem einer gewissen Ordnung zustrebt, scheint aus den obigen Versuchen hervorzugehen, und vielleicht könnte man auch in diesem Zusammenhang die kristallisierten Orthohydroxyde als eine Art flüssige Kristalle auffassen, die offenbar

¹⁾ J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 212.

²⁾ A. KRAUSE u. H. TORNO, l. c.

³⁾ A. KRAUSE, K. MORONIÓWNA u. E. PRZYBYLSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 203.

⁴⁾ A. KRAUSE, W. ŚWIĘTAKOWSKA, H. TORNO u. J. STOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 213.

infolge ihrer Zugehörigkeit zum regulären System schwer eine optische Anisotropie erkennen lassen.

Abgesehen von der äußeren Kristallform haben die beiden Orthohydroxyde sonst große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen, aus Ferrisalzlösungen mit Ammoniak gefällten, braunen Orthoferrihydroxyd, die sich auch in ihrer katalytischen Wirksamkeit zu erkennen gab. Es wurde die katalytische Wasserstoffperoxydzerersetzung vergleichsweise untersucht, die zum Teil schon von SIECKE für die von ihm unter etwas anderen Versuchsbedingungen erhaltenen Oktaeder angegeben ist.

Tabelle 2
 H_2O_2 -Zersetzung

0,2 g Substanz + 100 cm³ H_2O_2 (etwa 0,3%) ; $t = 25^\circ C$.
10 cm³ H_2O_2 -Lösung = a_0 cm³ n/10-KMnO₄

	Lufttrocken				Lufttrocken gepulvert			
	$a_0 \rightarrow$	19,15	19,22	19,22		19,15	19,10	19,10
Oktaeder	10'	13,53	13,77	15,63	Große Kristalle	11,10	11,78	13,55
	20'	9,60	9,76	13,05		6,82	8,30	9,93
	30'	7,17	7,12	10,66		4,12	5,57	7,05
	40'	5,34	5,30	8,82		2,53	3,55	5,28
Lufttrocken								
Quadrat. Plättchen	$a_0 \rightarrow$	19,25	19,25	19,42	19,38			
	10'	13,33	14,68	15,10	15,10			
	20'	8,93	11,40	11,15	11,30			
	30'	6,31	8,96	8,40	8,50			
	40'	4,50	6,90	6,15	6,42			
Lufttrocken (Brocken)				Lufttrocken gepulv.	Feucht			
Gewöhnl. Ortho- hydroxyd	$a_0 \rightarrow$	19,15	19,12	19,32	19,30	19,39	19,39	
	10'	18,55	18,35	14,10	13,00	14,70	14,73	
	20'	17,65	17,60	9,85	9,00	9,40	10,10	
	30'	16,63	16,85	6,65	5,75	6,12	6,72	
	40'	15,96	15,90	4,88	4,70	3,93	4,18	

Es fällt nur auf, daß die kristallisierten Hydroxyde desto besser katalysieren, je mehr sie zerpulvert werden. Offenbar werden durch diese mechanische Zerteilung weitere aktive Stellen bloßgelegt. Ähnlich verhält sich übrigens das gepulverte und ungepulverte gewöhnliche Orthohydroxyd. Beim normalen Zerpulvern wird ein Höchstwert der H_2O_2 -Zersetzung erreicht, der sich dem Wert für das feuchte Orthohydroxydgel nähert.

Zusammenfassung

1. Es werden genaue Herstellungsbedingungen zweier kristallisierten Eisen-3-hydroxyde aus hochkonzentrierten Kalilaugen und

Orthoferrihydroxyd angegeben: Das erste (1) entsteht in quadratischen Plättchen bei etwa 200°, das zweite (2) in Oktaedern bei etwa 240°. Die dabei anfangs auftretenden sechseckigen Plättchen erwiesen sich als ein Kaliumferrit und verschwanden allmählich beim Einengen und Temperaturerhöhung der konzentrierten KOH-Lösung.

2. Die gut ausgewaschenen und lufttrockenen Präparate (1) und (2) haben die empirische Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 - 3 \text{H}_2\text{O}$ neben einem geringen Kaliumgehalt (etwa 0,015 Mol K_2O). In Anbetracht ihrer Silberbindungsähigkeit, der vollständigen und leichten Löslichkeit in kalter 32,5%iger HNO_3 und der amorphen Röntgenbilder gehören sie zu dem Orthohydroxydtypus. Das in quadratischen Plättchen kristallisierende Hydroxyd ist als ein hydratisches Einhydroxyd, wahrscheinlich als Polyorthohydroxyd anzusprechen, während das zweite in Oktaedern kristallisierende offenbar weniger OH-Gruppen und demgemäß mehr H_2O -Moleküle bzw. schwer spaltbare Ol-Gruppen im Molekül enthält.

3. Die große Aktivität dieser Hydroxyde bestätigt das Vorhandensein aktiver Wasserstoffe im Molekül; sie wurde an der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung gemessen und entsprach zumindest der katalytischen Wirksamkeit des gewöhnlichen amorphen Orthohydroxyds.

4. Die erwähnten kristallisierten Orthohydroxyde sind nicht mehr als „unterkühlte Flüssigkeiten“ anzusehen und demgemäß zur Göthitkristallisation unfähig (alterungsunfähig). Nach dem Glühen bzw. Erhitzen in Wasser oder KOH-Lösung im Autoklaven gehen sie durch Dehydratation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über.

Weitere Angaben sind im Text zu finden.

Wir danken auch an dieser Stelle den folgenden Firmen für eine finanzielle Beihilfe bei der Anschaffung der Röntgenanlage: R. BARCIKOWSKI S.A. - Poznań, PEBCO S.A. - Poznań, ŚLĄSKIE KOPALNIE I CYNKOWNIE S.A. - Katowice.

Posen (Polen), Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1936.

Über die Barium-Ferridoppelfluoride

Von A. H. NIELSEN

Eine Reihe von Forschern¹⁾ hat die Möglichkeiten untersucht, auf nassem oder auf trockenem Wege verschiedene wohldefinierte Doppelfluoride darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Mengenverhältnis der beiden Metalle im Ausgangsmaterial verändert. Die Untersuchungen führten in einigen Fällen zu positiven, in anderen Fällen zu negativen Resultaten.

Ich habe insbesondere dieses Verhältnis bei den Doppelfluoriden von Eisen und Barium untersucht und habe an anderer Stelle²⁾ die optisch anisotrope Verbindung $\text{Ba FeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Diesen Stoff erhält man, wenn man bei der Darstellung für Fe:Ba ein Gewichtsverhältnis von 1:etwa 3 wählt. Wählt man dagegen ein Gewichtsverhältnis $\text{Fe:Ba} = 1: \text{etwa } 7$, so erhält man das optisch isotrope Salz $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wendet man Gewichtsverhältnisse an, welche zwischen den beiden erwähnten liegen, kann man unter Umständen eine Mischung dieser beiden Salze erhalten.

A. REOURA³⁾ hat, ohne nähere Angaben zu machen, die Formel $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 3\text{BaF}_2$ aufgestellt. Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, diesen Stoff in wasserfreiem Zustande darzustellen.

Ich habe bei der Darstellung stets einen Überschuß von Flußsäure angewendet. Hierin wurde Eisen in Form von Eisenchloridhexahydrat oder von frisch ausgefällt, ausgewaschenem Eisenhydroxyd in den berechneten Mengen aufgelöst. Das Barium kann bei der Darstellung der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Chlorid, Nitrat, Hydroxyd oder Karbonat (frisch ausgefällt) verwendet werden.

Mischt man z. B. die Eisenfluoridlösung mit Bariumkarbonat und kocht das Gemisch, bis es aufhört zu brausen, so setzt sich

¹⁾ BERZELIUS, C. DE MARIGNAC, R. WAGNER, E. PETERSEN, F. EPHRAIM u. P. BARTECKO, N. PUSCHIN u. A. BASKOW, P. P. FEDOTIEFF u. WL. ILJINSKY, R. WEINLAND und seine Mitarbeiter.

²⁾ A. H. NIELSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 222.

³⁾ A. REOURA, Compt. rend. **154** (1912), 655. Vgl. auch R. WEINLAND, J. LANG u. H. FIKENTSCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 65.

das Doppelsalz als ein schweres, sehr feines, weißes Pulver am Boden ab, welches sofort das Filtrierpapier verstopft. Nach Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft ist die Farbe weiß mit einem ganz schwachen, grünlichen Schimmer.

Die optische Untersuchung des Salzes und die Dichtebestimmung wurden von RICHARD BÖGVAD ausgeführt. Unter dem Mikroskop erweist sich das analysierte Material als homogen und besteht aus scheinbar isotropen Partikeln. Der Brechungsindex, nach der Immersionsmethode bestimmt, ist $n = 1,503$. Das spezifische Gewicht, mittels des Pyknometers bestimmt, ist S.G. = $4,42^{\pm}$.

Löst man das Pulver in verdünnter Flußsäure auf, so bilden sich beim Einengen mikroskopische, nadel- oder plattenförmige Kristalle mit einem Brechungsindex, der kleiner ist als 1,503.

In seinen sonstigen Eigenschaften gleicht das Salz völlig der entsprechenden Strontiumverbindung¹⁾, jedoch ist es in warmer, verdünnter Phosphorsäure löslich, und die kalte, wäßrige Lösung gibt eine schwache Bariumreaktion.

Das Analysenmaterial wurde kurze Zeit bei 100° getrocknet. Die Mittelwerte von Analysen aus drei verschiedenen Versuchen sind:

Ba	Fe	F	H_2O
53,4	14,5	29,3	2,2%

Die aus der Formel $Ba_3Fe_2F_{12} \cdot H_2O$ berechneten Werte sind:

53,53	14,51	29,62	2,34%
-------	-------	-------	-------

Beim Glühen von 0,7246 g des Salzes im Platintiegel erhielt man einen Rückstand von 0,6438 g, der eine Farbe wie Hämatitpulver zeigt. Er ist magnetisch und besteht aus opaken Partikeln. In Flüssigkeiten von hohem Brechungsindex (z. B. Methylenjodid) erhält man jedoch den Eindruck, daß sich außer der opaken Substanz auch Partikel von geringerem Brechungsindex als der der Flüssigkeit finden (R. BÖGVAD). Unter der Voraussetzung, daß das Salz beim Glühen in $3BaF_2 + Fe_2O_3$ übergeht, errechnet sich das Gewicht des Glührückstandes zu 0,6456 g. Eine Fluorbestimmung des Glührückstandes ergab 16,4% F (berechnet 16,6%).

¹⁾ Vgl. Anmerkung 2, S. 423.

Kopenhagen, Øresunds Chemiske Fabriker.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1936.

Kupfersalze von Aminosulfosäuren

Von JULIUS MEYER und WILHELM TAUBE

Verschiedene Aminokarbonsäuren vermögen mit Kupfer, Nickel, Kobalt und anderen Metallen charakteristische Salze zu bilden, denen man eine innere Komplexstruktur zuschreibt, indem das Metallatom sowohl an die saure Karbongruppe als auch koordinativ an den basischen Aminorest gebunden ist. Uns interessierte die Frage, ob sich auch Aminosulfosäuren zur Bildung derartiger Komplexsalze eignen. Andeutungen dafür fanden wir in Farbänderungen, welche gelegentlich derartige Aminosulfosäuren mit normalen Kupfersalzen hervorbrachten. Allerdings stellte CALLEGARI¹⁾ aus Kupferkarbonat und der einfachsten Aminosulfosäure $H_2N \cdot SO_3H$ ein Salz $(H_2N \cdot SO_3)_2Cu$ dar, das die Reaktionen des normalen Kupferions aufwies und sich auch auf Grund seiner normalen hellblauen Farbe nicht als innerkomplexes Salz auffassen läßt. H. LEY²⁾ hatte schon früher darauf hingewiesen, daß bei der Bildung derartiger innerkomplexer Salze gewisse stereochemische Bedingungen erfüllt sein müssen, die zum Beispiel durch den Fünferring der Glykokollate $CH_2 \cdot NH_2 \diagup \text{Me}$ gegeben sind. Da in den Salzen der einfachen Amino-

sulfosäure nur die Bildung eines Viererringes $SO_2 \diagup \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix} \diagdown \text{Me}$ möglich ist, den wir auf Grund unserer Erfahrungen aus der organischen Chemie als unbeständig betrachten müssen, so ist es verständlich, daß sich bei dieser Aminosulfosäure kein innerkomplexes Salz zu bilden vermag.

Es zeigte sich nun aber, daß auch bei der Aminomethansulfosäure $H_2N \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, die in ihrem Bau dem Glykokoll weitgehend entspricht, sich ein, wenn auch nur geringes Komplexbildungsvermögen nachweisen läßt. Vielleicht läßt sich auch beim Taurin, der β -Amino- α -sulfonsäure, bei der ein stabiler Sechsring in

¹⁾ A. CALLEGARI, Gazz. chim. Ital. **36** II (1906), 64.

²⁾ H. LEY, Ber. **42** (1909), 354; vgl. auch L. TSCHUGAEFF u. E. SERBIN, Compt. rend. **151** (1911), 1361.

inneren Komplexsalzen entsteht, ein geringes Komplexbildungsvermögen erwarten.

Neben der Größe des Ringes in den innerkomplexen Salzen dürfte aber außerdem noch die Stärke der Aminogruppe eine Rolle spielen; denn je ausgesprochener der Charakter des Ammoniaks in diesen Aminoresten erhalten bleibt, desto stärker ist die koordinative Bindung zum Metallatom. Während die Karbonsäuregruppe den Ammoniakcharakter nur wenig beeinflußt, scheint die Sulfosäuregruppe ihn weitgehend zu neutralisieren, so daß nur eine schwache oder gar keine koordinative Bindungsmöglichkeit übrigbleibt.

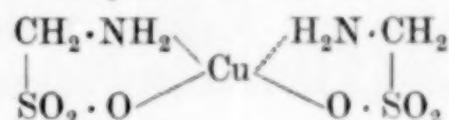
Nach mehreren Versuchen, ein Kupfersalz der Aminomethansulfonsäure zu gewinnen, gingen wir dazu über, aus 5 g Kupfervitriol mit Natronlauge in der Kälte Kupferhydroxyd herzustellen, das nach dem Auswaschen in 200 cm³ kaltem Wasser aufgeschlemmt wurde. Dazu wurden unter dauerndem Schütteln 4,5 g Aminomethansulfonsäure portionsweise zugesetzt, die nach K. REINKING und Mitarbeitern¹⁾ hergestellt worden war. Nachdem sich die Säure gerade gelöst hat, wird sofort durch ein Faltenfilter gegossen, und zu dem Filtrat, das dunkelblaue Färbung angenommen hat, das halbe Volumen Methanol gegeben. Dann bleibt die Lösung über Nacht im Eisschrank stehen. Es scheiden sich kleine dunkelblaue Kristalle aus, die nach der Analyse 22,2 und 22,5% Cu, sowie 21,9 und 22,0% S enthalten. Für das Salz $(\text{H}_2\text{NCH}\cdot\text{SO}_3)_2\text{Cu}$ berechnen sich 22,4% Cu und 22,6% S.

Dieses Salz ist, wenn es einmal auskristallisiert ist, in Wasser unlöslich. Es wurde versucht, eine 0,001 n-Lösung für Leitfähigkeitsmessungen herzustellen. Die abgewogene und fein zerriebene Substanzmenge löste sich in Wasser nicht auf; dagegen schied sich aus der trüben Flüssigkeit ein hellgrüner Niederschlag aus. Dieser hellgrüne Niederschlag bildete sich auch, wenn man Kupfersulfatlösung mit der Lösung des Natriumsalzes der Aminomethansulfosäure zusammengießt. Dabei wird die Lösung zuerst dunkelblau. Nach kolorimetrischen Vergleichsmessungen wird die Farbe der ursprünglichen Kupfervitriollösung um das 5—6fache vertieft, was zweifellos auf die Bildung eines Kupferkomplexsalzes hinweist. Der grüne amorphe Niederschlag enthält rund 52% Kupfer und 7,0% Schwefel, ist also ein stark basisches Salz, dem vielleicht die Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3)_2\cdot\text{Cu}\cdot 6\text{Cu}(\text{OH})_2$ entspricht. Es dürfte durch

¹⁾ K. REINKING, E. DEHMEL u. H. LABHARDT, Ber. 38 (1905), 1077.

Hydrolyse eines Teiles des Kupfersalzes $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3)_2\text{Cu}$ entstanden sein.

Dem dunkelblauen Kupfersalze, das wegen seiner Farbe als Innerkomplexsalz betrachtet werden muß, kann man wohl in Analogie mit dem entsprechenden Glykolkollate die Formel



zuschreiben. Immerhin ist das Komplexbildungsvermögen der Aminogruppe in dieser Säure sehr abgeschwächt, wie die leichte Hydrolyserbarkeit beweist.

Die Einführung einer zweiten Sulfosäuregruppe in die Amino-methansulfosäure muß den basischen Charakter der Aminogruppe und damit auch ihr Komplexbildungsvermögen noch weiter ab schwächen. Wir haben daher auch die Aminomethan-disulfosäure untersucht. Zur Darstellung des Kupfersalzes wurden konzentrierte Lösungen von Kupfersulfat und dem neutralen Kaliumsalz der Aminomethan-disulfosäure $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_2$, miteinander gemischt. Eine Farbvertiefung war in diesem Falle nicht mehr festzustellen. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung eine blaue körnige Substanz aus, die unter dem Mikroskop kuglige Aggregate zeigt. Derselbe Stoff entsteht auch aus Kupferazetat und dem neutralen Kaliumsalz der Disulfosäure. Eine Analyse dieses in Wasser schwer löslichen Salzes ergab einen Gehalt von 11,8 und 11,6% Cu, 23,6 und 23,9% S und 14,2 und 14,5% K. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Formel $[\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}\cdot(\text{SO}_3\text{K})\text{SO}_3]_2\cdot\text{Cu}$, die 12,2% Cu, 24,6% S und 15,0% K verlangt.

Sowohl aus dieser Formel als auch aus der normalen Farbe des Kupfersalzes geht hervor, daß wir es nicht mehr mit einem innerkomplexen Salz zu tun haben.

Läßt man das saure Kaliumsalz der Aminomethan-disulfosäure $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}\cdot(\text{SO}_3\text{H})\cdot(\text{SO}_3\text{K})$ auf aufgeschlämmtes Kupferhydroxyd einwirken, so erhält man ein kristallisiertes, schwer lösliches blaues Salz. Um ein reines Produkt zu erhalten, haben wir etwas weniger als die berechnete Menge des sauren Salzes unter dauerndem Schütteln zum Kupferhydroxyd gegeben und sofort abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert ein blaues Salz aus, das in Wasser schwer löslich ist, aber die Reaktionen des normalen Kupferions zeigt. Man kann dieses Salz auch durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zu dem Filtrat als hellblauen mikrokristallinen Niederschlag gewinnen.

Bei der Analyse wies er 12,6 und 12,7% Cu auf. Es handelt sich demnach ebenfalls um das Kaliumkupfersalz $[H_2N \cdot CH \cdot (SO_3K) \cdot (SO_3)]_2 \cdot Cu$, das wir schon vorhin auf anderem Wege gefunden hatten.

Wenn man die frische Lösung dieses Salzes mit gelbem Quecksilberoxyd schüttelt, so entsteht ein amorpher, hellgrauer Niederschlag, der neben Kupfer und Kalium auch Quecksilber enthält. Da ein Salz $Hg:N.CH(SO_3K)_2$ ¹⁾ bereits bekannt ist, so ist es nicht unmöglich, daß hier das entsprechende Kaliumkupferquecksilbersalz $[Hg:N.CH(SO_3K)(SO_3)]_2 \cdot Cu$ entstanden ist. Eine Reinigung des amorphen Produktes war indessen bisher nicht möglich.

Unsere Versuche, auch mit der Aminoäthansulfosäure, dem Taurin, zu entsprechenden Kupfersalzen zu gelangen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt.

Zusammenfassung

1. Es wurde das Kupfersalz der Aminomethansulfosäure dargestellt, das auf Grund seiner Farbe als inneres Komplexsalz entsprechend dem Kupferglykolate betrachtet werden kann.

2. Das Kupfersalz des aminomethanidisulfosauren Kaliums ist hingegen ein normales Salz.

3. Das Komplexbildungsvermögen der Aminosulfosäuren wird um so geringer, je stärker der Einfluß der Sulfosäuregruppe auf die Aminogruppe ist, und nimmt daher von der Aminomethansulfosäure über die Aminoäthansulfosäure zur Aminomethanidisulfosäure ab.

¹⁾ D.R.P. 279199.

Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1936.

